



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Saad Dahleb, Blida1

Faculté des sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et de Biomolécules

(LCSN-BioM)

Diplôme : en chimie

Spécialité en Master chimie analytique

Mémoire présenté par

CHABLAOUI Yasmine

DRARENI Roumaïssa

Mémoire de fin d'étude de MASTER-LMD

**CONTRÔLE QUALITÉ DU THÉ SUR LE
MARCHÉ ALGÉRIEN PAR
SPECTROSCOPIE ATR-IRTF**

Soutenu publiquement le 09 juillet 2023 devant le jury composé de :

Mme R.ZIANE	M.A.A	Présidente	Université Blida 1
Mme S.OUKIL	M.C.B	Examinatrice	Université Blida 1
Mme N.BOUZIDI	Pr	Promotrice	Université Blida 1

Promotion 2022-2023

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Dieu Tout Puissant de nous avoir donné la santé, la patience et le courage d'achever ce mémoire de fin d'études.

Ces quelques lignes ne suffiront pas à exprimer toute la gratitude et tous les moments que nous avons partagés ensemble, mais parfois un simple merci vaut bien plus que tous les discours du monde : « Ce mémoire nous a permis de rencontrer également des personnes merveilleuses »

Nous souhaitons avant tout remercier notre promotrice **Pr. N. BOUZIDI** pour son aide, pour le temps qu'elle nous a consacré, sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Un immense merci à la doctorante **M. GASMI** et au doctorant **M. FEKHAR** pour leur soutien, leurs conseils tout au long de l'élaboration de ce travail.

Nous remercions également **Pr. M. EL HATTAB** le directeur de laboratoire de chimie des substances naturelles et biomolécules (LCSN-BioM) et **Pr .Y. DAGHBOUCHE** responsable de master chimie analytique pour nous avoir donné l'occasion de réaliser notre travail au sein du laboratoire.

Nous adressons nos vifs remerciements aux membres de jury **Dr OUKIL S. et Pr ZIANE R.** pour avoir accepté de juger ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à tous les enseignants du département de chimie de la faculté des sciences de l'université Saad Dahleb de Blida qui ont participé à notre formation.

A vous tous, un grand merci.

DEDICACE

Avec l'aide d'Allah le tout puissant qui m'a éclairé sur les chemins du savoir, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie à :

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point de te remercier comme il se doit. Ton affection me couve, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma force pour affronter les différents obstacles.

A mon père

Qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse, je t'aime Papa.

Particulièrement à mon fiancé Ayoub

Mon soutien moral, source de ma joie et de mes efforts, celui qui s'est toujours sacrifié, merci pour tes encouragements et l'aide que tu m'as toujours dispensés. J'implore le Tout Puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé.

A ma meilleure amie Nour el Hidaya, aucun langage ne saurait exprimer ma considération pour ton soutien. Que Dieu te garde et te donne santé et bonheur.

A mes soeurette Sarah, Zohour, Mina, Hiba, khadidja, Maha, Soundous, Maria, Lyna, Randa , à ma belle-mère et à ma petite cousine Serine.

Toute ma gratitude à ma famille, particulièrement mes oncles Djemal, Ahmed, Haouas , et mes cousins Humi et Amine.

A mon binôme Roumaissa à qui je souhaite une vie pleine de succès et bonheur.

A tous ceux qui m'aiment et qu'ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

CHABLAOUI YASMINE

Dédicace

Avant tout, merci à Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la force, la santé et les moyens de pouvoir accomplir ce modeste travail.

A mes parents qui sont la lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie, qui m'ont apporté leur appui durant toutes mes années d'études, pour leurs sacrifices et le soutien qui m'ont donné la confiance, le courage et la sécurité.

A ma moitié, mon bonheur, ma force ; mon ami, merci pour tout le soutien et l'amour dont tu m'as fait don et qui chaque jour m'aide, mon mari AMAR

Aux trésors de ma vie, mes sources de courage, mes chères sœurs SAMIA, AMINA, HIBA et RAHMA.

A mes deux héros, mes beau frères MOHAMED et ABDELMOUEN

Avec un énorme plaisir, cœur ouvert et une immense joie, que je dédie ce travail à ma belle-mère pour sa tendresse et sa permanente présence à mes côtés et son soutien.

A mon deuxième papa, mon beau père, merci pour ta présence dans ma vie et pardon pour le trajet de chaque matinée.

Aux anges de ma famille : MERIEM, YASMINE, LINA, ABDELMALEK, AYOUB, ALI et mon cœur DJANNA

A mes chères amies : ASSIA, ABIR, ABIR et DJIHAN

A mon joli binôme YASMINE chanceuse de t'avoir connue et je te souhaite une vie pleine de joie.

Drareni Koumaïssa

Résumé

Le thé se trouve parmi les boissons les plus consommées, mais aussi très susceptible de pratiques frauduleuses d'adultération.

Ce travail concerne une étude analytique principalement par spectroscopie IRTF en mode ATR dans le but d'identifier le type de fraude dans le thé.

Pour évaluer la qualité et l'authenticité des échantillons commerciaux de thé présents sur le marché algérien dans les régions de Blida et d'Alger. Deux types d'analyses ont été réalisés sur treize (13) échantillons. D'un côté les analyses physico-chimiques de l'autre, l'analyse par spectroscopie ATR-IRTF en utilisant le logiciel OMNIC pour discriminer les échantillons de thé et détecter d'éventuelle fraude.

Les résultats obtenus des analyses physico-chimiques montrent que tous les échantillons commerciaux du thé ont des valeurs de pH conformes (4.84 à 5,69). Pour le taux de cendre, la majorité des échantillons présente des valeurs proches de la norme (5%) excepté quelques-uns ce. La teneur en eau déterminée pour la plupart des échantillons est non conforme (3.40 - 7.80%) en raison du mauvais stockage ou mauvais séchage du produit (norme : 5 à 6%).

L'interprétation des spectres ATR-IRTF des échantillons du thé en poudre nous a permis de classer les échantillons du thé en poudre en trois groupes différents . En comparant les échantillons commerciaux et les deux plantes que nous avons utilisées comme référence, nous avons trouvé que certains échantillons commerciaux proviennent de la référence *Camellia Sinensis var Sinensis* alors que le reste des échantillons provient d'autre(s) variété(s). Les résultats issus de l'analyse ATR-IRTF ont été confirmés par ceux obtenus par le logiciel Qcheck.

L'analyse spectroscopique ATR-IRTF a pu distinguer davantage entre les extraits de certains échantillons.

Les résultats obtenus par l'analyse qualitative des échantillons commerciaux du thé montre la présence d'un adultérant dans un seul échantillon de thé. Ce résultat a été également confirmé par le logiciel Qcheck.

Les mots clés : Thé, adultérant, contrôle qualité, spectroscopie ATR-IRTF, analyse physicochimique, *Camellia Sinensis*.

Abstract

Tea is among the most consumed beverages, but also very susceptible to fraudulent practices of adulteration.

This work concerns an analytical study mainly by FTIR spectroscopy in ATR mode with the aim of identifying the type of fraud in tea.

To assess the quality and authenticity of commercial samples of tea present on the Algerian market in the regions of Blida and Algiers. Two types of analyzes were carried out on thirteen (13) samples. On the one hand, physico-chemical analyzes. On the other hand, analysis by ATR- FTIR spectroscopy using OMNIC software.

The results obtained from the physico-chemical analyzes show that all the commercial tea samples have compliant pH values (4.84 to 5.69). For the ash content, the majority of the samples show values close to the norm (5%) except some samples. The water content determined for most of the samples is non-compliant (3.40-7.80%) due to poor storage or poor drying of the product (standard: 5 to 6%).

The interpretation of the ATR-FTIR spectra of the tea powder samples allowed us to classify the tea powder samples into three different groups. By comparing the commercial samples and the two plants that we used as a reference, we find that some commercial samples come from the reference *Camellia Sinensis* variety *Sinensis* while the rest of the samples come from other variety (ies). The results obtained by ATR-IRTF were confirmed by Qcheck software.

ATR-FTIR spectroscopic analysis was able to distinguish more between extracts from some samples.

The results obtained by the qualitative analysis of commercial tea samples show the presence of an adulterant in a single tea sample. This result was also confirmed by Qcheck software.

Key words: Tea, adulterant, quality control, ATR-FTIR spectroscopy, physicochemical analysis, *Camellia Sinensis*.

الملخص

يعتبر الشاي من أكثر المشروبات استهلاكاً ، ولكنه أيضاً أكثر عرضة لممارسات الغش الاحتيالية.

يتعلق هذا العمل بدراسة تحليلية بشكل أساسي بواسطة التحليل الطيفي بطريقة الانعكاس الكلي المخفض بهدف تحديد نوع الغش في الشاي.

لتقييم جودة ومصداقية العينات التجارية من الشاي الموجود في السوق الجزائري في منطقتي البلدية والجزائر العاصمة. تم إجراء نوعين من التحليلات على ثلاثة عشر (13) عينة. من ناحية ، التحليلات الفيزيائية والكيميائية. من ناحية أخرى، التحليل الطيفي بطريقة الانعكاس الكلي المخفض باستخدام برنامج OMNIC .

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من التحليلات الفيزيائية والكيميائية أن جميع عينات الشاي التجارية لها قيم pH متوافقة (4.84 إلى 5.69). بالنسبة لنسبة الرماد ، تظهر غالبية العينات قيماً قريبة من المعيار (5٪) باستثناء البعض. المحتوى المائي المحدد لمعظم العينات غير متوافق (3.40 ، 7.80٪) بسبب سوء التخزين أو سوء تجفيف المنتج (المعيار: 5 إلى 6٪).

سمح لنا تفسير أطراف التحليل الطيفي بطريقة الانعكاس الكلي المخفض لعينات مسحوق الشاي بتصنيف عينات مسحوق الشاي إلى ثلاث مجموعات مختلفة. بمقارنة العينات التجارية والنباتية اللتين استخدمناهما كمرجع ، نجد أن بعض العينات التجارية تأتي من مرجع كاميليا سينينسيس صنف سينينسيس بينما تأتي بقية العينات من أصناف أخرى. تم تأكيد نتائج التحليل الطيفي بطريقة الانعكاس الكلي المخفض المتحصل عليها باستعمال برنامج Qcheck.

تمكن التحليل الطيفي بطريقة الانعكاس الكلي المخفض من التمييز بين المستخلصات من بعض العينات.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التحليل النوعي لعينات الشاي التجارية وجود مادة مغشوشة في عينة شاي واحدة. تم تأكيد هذه النتيجة أيضاً من خلال برنامج Qcheck .

الكلمات المفتاحية: الشاي ، مادة مغشوشة ، مراقبة الجودة ، التحليل الطيفي بطريقة الانعكاس الكلي المخفض ، التحليل الفيزيائي الكيميائي ، كاميليا سينينسيس.

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1 Généralité sur le thé	4
I.1.1 Historique	4
I.1.2 Définition	5
I.1.3 Description botanique	5
I.1.4 Nomenclature et taxonomie	5
I.1.5 Variétés de théier	6
I.1.6 Familles de thé et leurs procédés de fabrication	7
I.1.7 Formes commerciales du thé	11
I.1.8 Composition chimique de thé	11
I.1.9 Usage thérapeutique et effet secondaire du thé	12
I.1.10 Adultération du thé	12
I.2 Extraction et analyse du thé	
I.2.1 Introduction	15
I.2.2 Extraction de thé	15
I.2.3 Analyse du thé	16
I.2.3.1 Analyse physico-chimiques	16
I.2.3.2 Analyse spectroscopique et chimométrie	16
I.2.3.3 Travaux antérieurs réalisés sur le thé	19
Chapitre II : Partie expérimentale	
II.1 Matériels et méthodes	23
II.1.1 Introduction	23
II.1.2 Echantillonnage	23
II.1.3 Appareillage et réactifs	26
II.1.4 Contrôle qualité des échantillons de thé en utilisant les paramètres physico-chimique	28
II.1.5 Préparation des échantillons en poudre	30
II.1.6 Préparation des extraits des échantillons du thé	30
II.1.7 Mesures par ATR-IRTF des échantillons du thé	31
II.2 Résultats et discussion	32
II.2.1 Analyse organoleptique	32
II.2.2 Analyse physico-chimique des échantillons de thé	33
II.2.3 Analyse qualitative de thé par ATR-IRTF	35

II.2.3.1	Analyse qualitative des références du thé par ATR-IRTF	35
II.2.3.2	Étude comparative des échantillons de thé en poudre	36
II.2.3.3	Comparaison des spectres ATR-IRTF des échantillons du thé en poudre avec les références	42
II.2.3.4	Analyse des extraits des échantillons du thé	44
II.2.4	Adultération	49
II.2.4.1	Détermination de la limaille de fer	49
II.2.4.2	Détection des adultérants dans les échantillons commerciaux du thé en poudre	49
	Conclusion générale	52
	Références	54

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1	Classification de la plante <i>Camellia Sinensis</i>	6
Tableau I.2	Familles de thé	8
Tableau I.3	Étapes de fabrication de thé	10
Tableau I.4	Principaux constituants chimiques d'une feuille de thé	11
Tableau I.5	Adultérants de thé	13
Tableau I.6	Travaux antérieurs réalisés sur l'analyse de thé	20
Tableau I.7	Travaux antérieurs sur la détection des adultérants dans le thé	21

CHAPITRE II

Tableau II.1	Codes de références	24
Tableau II.2	Liste des échantillons avec quelques caractéristiques déclarées sur les emballages	25
Tableau II.3	Codes des adultérants	26
Tableau II.4	Propriétés organoleptiques des échantillons de thé	32
Tableau II.5	Résultats de corrélation des spectres des échantillons et des références dans la région spécifique [1091.5-968.5 cm^{-1}]	43
Tableau II.6	Résultats de corrélation des extraits ethanoliqes de thé dans la région spécifique [1800-900 cm^{-1}]	46
Tableau II.7	Résultats de corrélation des extraits dans la région spécifique [1869-858 cm^{-1}]	48
Tableau II.8	Détection de la limaille de fer dans les échantillons de thé	49
Tableau II.9	Résultats de corrélation des échantillons et adultérants [1750-950 cm^{-1}]	51

Liste des figures

CHAPITRE I		
Figure I.1	<i>Camellia Sinensis</i>	6
Figure I.2	Diagramme schématique concernant l'extraction de composés bioactifs à partir de feuilles de thé et leurs applications	15
Figure I.3	Principe de la technique ATR	18
CHAPITRE II		
Figure II.1	Plante référence de thé (feuille et poudre)	23
Figure II.2	<i>Camellia Sinensis var Sinensis</i> (feuille et poudre)	24
Figure II.3	Échantillons commerciaux du thé en poudre	24
Figure II.4	Appareil d'analyse ATR-IRTF	26
Figure II.5	Fenêtre de logiciel OMNIC	27
Figure II.6	Protocole de détermination de pH	28
Figure II.7	Protocole de préparation des cendres	29
Figure II.8	Protocole de détermination des teneurs en eau	29
Figure II.9	Protocole de préparation d'extrait ethanolique (ESL)	30
Figure II.10	Protocole de préparation d'extrait (Ethanol/dichlorométhane) (ESL)	31
Figure II.11	Variation du pH en fonction des échantillons de thé	33
Figure II.12	Variation de la teneur en cendre en fonction des échantillons	34
Figure II.13	Variation de teneur en eau en fonction des échantillons de thé	35
Figure II.14	Spectres ATR-IRTF des références RPT et RCS dans la gamme spectrale [4000-400 cm^{-1}]	36
Figure II.15	Spectres ATR-IRTF des échantillons commerciaux du thé en poudre dans la gamme spectrale [4000-600 cm^{-1}]	37
Figure II.16	Spectres ATR-IRTF des échantillons de thé en poudre du 1 ^{er} groupe	38
Figure II.17	Spectres ATR-IRTF des échantillons de thé en poudre du 2 ^{ème} groupe	39
Figure II.18	Spectres ATR-IRTF du groupe 3 ^{ème} dans la gamme spectrale [4000-400 cm^{-1}]	41
Figure II.19	Spectres ATR-IRTF des 13 échantillons du thé en poudre et les références	42
Figure II.20	Spectres ATR-IRTF de différents extraits ethanolique de thé dans la gamme spectrale [4000-400 cm^{-1}]	45
Figure II.21	Spectres ATR-IRTF des extraits (ETOH/CH ₂ CL ₂) des échantillons de thé	47
Figure II.22	Spectres ATR-IRTF des échantillons-adultérants dans la gamme spectrale [4000-400 cm^{-1}]	50

Liste des abréviations

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

IR : Infrarouge

ATR : Réflectance totale atténuée

FT-NIR : Infrarouge proche à transformée de Fourier

HPLC : Chromatographie en phase liquide haute performance

UPLC : Chromatographie liquide ultra performance

UHPLC : Chromatographie liquide à ultra haute performance

ESL : Extraction solide liquide

UV : ultra visible

GC : Chromatographie en phase gazeuse

MS : Spectrométrie de masse

ESI: Ionisation par électro-spray

SP-ME : Micro-extraction en phase solide

FIA : Analyse d'injection de flux

ACP : Analyse en Composantes Principale

PLS : Régression des moindres carrés partiels

DA : Analyse discriminante

LC : Chromatographie liquide

FLD : Détecteur de fluorescence

pH : Potentiel d'hydrogène

Introduction générale

Le thé est aujourd'hui la seconde boisson la plus consommée au monde après l'eau en raison de ces diverses raisons telles que sa disponibilité et son bon goût. Il provient de la plante *Camellia Sinensis*. Cet arbuste à feuilles persistantes est originaire de Chine et d'Asie de l'Est. Au fil des ans, il s'est étendu à l'Europe et d'autres continents.

De nombreuses études montrent que ces infusions confèrent des propriétés antioxydantes, anticancérogènes et antimicrobiennes. Ces propriétés sont dues à la composition chimique des feuilles de *Camellia sinensis*, avec un mélange complexe de caféine, polyphénols et nutriments comme les protéines, les acides aminés et les lipides.

Il est bien connu que la qualité du thé est déterminée par l'apparence, la couleur, l'arôme et la saveur. Ces propriétés sont influencées par des facteurs liés à l'origine du produit, comme le climat, le sol, le moment de la récolte, le processus de fabrication et la méthode de stockage.

Il est difficile d'identifier l'origine d'un thé par son apparence, c'est pourquoi ces boissons sont vulnérables à la fraude alimentaire. Les fraudes les plus courantes sont l'utilisation d'ingrédients de qualité inférieure non déclarés et l'étiquetage erroné de l'origine. Outre le fait que ces fraudes violent les droits des consommateurs, elles pourraient provoquer un risque pour leur santé.

De nos jours, la question de l'adultération de ces produits reçoit beaucoup d'attention de la part des analystes pour détecter la fraude alimentaire et protéger les consommateurs.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à réaliser une étude qualitative portée sur quelques échantillons du thé vendus dans le marché local en utilisant la spectroscopie ATR-FTIR en exploitant les outils chimiométriques du logiciel OMNIC comme méthode simple, rapide et écologique dans le but de détecter la fraude.

Ce mémoire comporte deux chapitres : Le premier chapitre concerne des généralités sur le thé : historique, familles, procédé de fabrication, composition et adultération. Les travaux antérieurs portés sur les méthodes d'extraction et d'analyse du thé sont aussi présentés. Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale. Il regroupe d'une part les analyses organoleptiques, les paramètres physico chimiques (le pH, la teneur en cendre et la teneur en eau), d'autre part les analyses spectroscopiques par ATR-IRTF combinés à la chimiométrie en utilisant le logiciel Qcheck afin de discriminer les échantillons de thé et de développer une méthode en vue de détecter la falsification dans les échantillons commerciaux sont présentées. A la fin, une conclusion présente les résultats obtenus.

Chapitre I :

Étude

Bibliographique

I.1 Généralité sur le thé

I.1.1 Historique

L'origine du thé, boisson consommée depuis l'antiquité, est entourée de nombreuses légendes. L'empereur Shen Nung, aurait été le premier à découvrir le thé, un jour de grande chaleur, il faisait bouillir de l'eau à l'abri d'un arbre pour se désaltérer, une légère brise agita les branches et détacha quelques feuilles. Elles se mêlèrent à l'eau et lui donnèrent une couleur et un parfum délicat. L'empereur y gouta, s'en délecta et en reprit. Il écrivit plus tard dans son « Traité des plantes », que le thé soulage la fatigue, fortifie la volonté, détecte l'âme et ranime la vue.

Le théier (*Camellia sinensis*) est originaire d'Asie et fut utilisé par le premier empereur chinois Qin (220-210 avant J.C). Cependant, les premiers documents attestant de l'utilisation du thé sous forme de potions médicinales, de boissons ne remontent qu'au IVème siècle avant notre ère. Sous la dynastie Tang (618.1280 après J.C), Les chinois commencèrent à boire du thé pour assurer la célébrité d'un ouvrage lui étant consacré : Livre de thé ou le « ChaChing » écrit par Lu Yu, philosophe. C'est lui qui a décrit comment le cultiver, le produire et l'apprécier.

C'est également à cette époque que c'est répandu l'usage des théières en vue de l'infusion de la feuille. Il s'est passé six siècles jusqu'à le thé soit devenu une boisson populaire dans toutes les couches sociales de Chine et du Tibet. Peu temps après, la culture de théier s'étendait à une partie des indes et au japon en particulier.

Avec le développement des relations entre l'Orient et l'Occident, le thé est introduit en Europe au XIIe siècle.

Les émigrants anglais et hollandais emportent le thé avec eux vers le nouveau monde mais les chinois, alors seuls producteurs, pratiquent des prix prohibitifs. Dans le même temps pour faire face à une consommation occidentale croissante. Les anglais commencent à développer des plantations en inde, en 1834, et dans l'île de Ceylan, en 1857.

A la fin du XIXe siècle et au début de XXe siècle, le thé est également implanté dans d'autres pays d'Asie, en Afrique noire anglophone et, plus en Amérique de sud [1].

I.1.2 Définition

Le thé est la seconde boisson la plus consommée au monde. Le thé désigne à la fois une plante et une boisson. C'est une infusion préparée avec de l'eau chaude et les feuilles ou les bourgeons de la plante *Camellia Sinensis*. La production mondiale de thé a atteint un peu plus de 5 millions de tonnes en 2013. La production de thé noir est dominante, avec un peu plus de 2,5 millions de tonnes contre à peine 1 million pour le thé vert [2,3]

I.1.3 Description Botanique

Il s'agit d'un arbuste qui peut atteindre 1,5 m en culture. Ses feuilles persistantes, oblongues, vert foncé, sont tendres et recouvertes d'un duvet lorsqu'elles sont jeunes et coriaces et glabres quand elles sont plus âgées. Les fleurs blanches à 5 pétales, à nombreuses étamines jaunes sont odorantes. Les fruits sont des capsules trigones contenant une ou deux graines. Ses racines ont la particularité de s'enfoncer loin dans le sol, jusqu'à 6 m de profondeur. Il pousse sous des climats chauds, ensoleillés et humides, avec des pluies régulières. On le retrouve jusqu'à 3500 m d'altitude [4]

I.1.4 Nomenclature et taxonomie

Le nom *Sinensis* en latin moyen signifie chinois et *Camélia* dérive du nom latinisé révérend Georg Joseph Kamel (1661-1706), Un jésuite tchèque qui était à la fois missionnaire en philippines et célèbre botaniste. C'est Carlo Linné qui a attribué le nom de cette plante à Kamel pour honorer la contribution que ce jésuite a donné à la science. D'autres noms de la plante dans le passé étaient : *Théa bohea*, *Théa sinensis* (le thé noir), *Théa viridis* (thé vert) [5]. *Camellia Sinensis* a été décrit par Linné et introduit dans sa classification en 1773. Le tableau donne sa classification selon Cronquist établie en 1981 [6].

Tableau I.1: Classification de la plante *Camellia Sinensis*

Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Theales
Famille	Theaceae
Genre	Camellia




Figure I.1: *Camellia Sinensis* [7]

I.1.5 Variétés de théier

Le théier (*Camellia Sinensis*) se décline en trois variétés botaniques, selon son origine et son procédé de culture. Il y'a entre autres le *Camellia Sinensis var Sinensis*, le plus courant qui vient de Chine, le *Camellia Sinensis var Assamica* qui est une variété obtenue par clonage, le *Camellia Sinensis var Cambodiensis* qui est non cultivé. Les thés proposés sur le marché peuvent provenir de la transformation d'une ou plusieurs variétés de théier [8,9]

Camellia Sinensis var Sinensis : est également connu sous le nom « thé vert de chine ». À l'état naturel, le théier sinensis peut atteindre les 6 mètres. Ses petites feuilles rigides et mates produisent des liqueurs parfumées, mais qui ont peu de corps. Il est robuste et, comme il résiste mieux au froid et aux périodes de sécheresse que les autres variétés, il est principalement cultivé en altitude ainsi que dans les régions où le climat peut se révéler plus difficile, comme c'est le cas dans certaines parties de la Chine, du Japon, de l'Iran et de la Turquie. Sa vie productive est relativement longue et peut s'étaler sur environ une centaine d'années [9].

Camellia Sinensis var Assamica : Découverte par le major écossais Robert Bruce dans la région d'Assam, en Inde, pendant la première moitié du XIXE siècle, la variété Assamica a été choisie pour être cultivée sur une bonne partie du territoire indien, africain et sri-lankais. Bien adaptée au climat tropical, elle pousse principalement dans les régions

profitant de précipitations abondantes. Moins aromatiques que celles du *sinensis*, ses grandes feuilles épaisses produisent une liqueur bien charpentée et très foncée. L'Assamica est le plus grand des *Camellia*. À l'état sauvage, certains spécimens mesurent jusqu'à 30 mètres et peuvent être plusieurs fois centenaires [9].



Camellia Sinensis var Cambodiensis : Grandes et souples, les feuilles du *cambodiensis* peuvent mesurer jusqu'à 20 centimètres de longueur. Ses qualités organoleptiques étant moins recherchées que celles des variétés *sinensis* et *assamica*, le *cambodiensis* est rarement utilisé pour la culture du théier. Par contre, grâce à sa grande capacité d'hybridation naturelle avec ces deux variétés, il sert essentiellement à créer de nouveaux cultivars [9].




I.1.6 Familles de thé et leurs procédé de fabrication

a) Familles de thé

Il existe principalement cinq (5) types de thé qui proviennent en fait de la même plante (*Camellia sinensis*). Chaque type de thé développe ses caractéristiques uniques grâce à différentes méthodes de récolte et de traitement. Les thés se distinguent par leur « couleur » [10].

Tableau I.2: Familles de thé

Type de thé	Origine (pays)	Nature	Réf
<p>Thé vert</p> 	<p>Japon et Chine</p>	<p>Comme son nom l'indique, les feuilles ont gardé leur couleur verte grâce au processus de torréfaction qui empêche son oxydation. Le thé vert est produit essentiellement par la Chine et le Japon, où il est le plus consommé.</p>	
<p>Thé noir</p> 	<p>Chine</p>	<p>Le thé noir est le résultat d'une oxydation totale de la feuille, les composés oxydés vont entraîner un changement de couleur de la feuille qui va alors devenir rouille. Il existe une grande variété de thés noirs présentant de profondes différences à tout point de vue : arôme, origine, qualité, force...</p>	<p>[10,11]</p>

<p>Thé blanc</p> 		<p>C'est celui pour lequel les feuilles subissent le moins de transformation. Constitué de feuilles ou de bourgeons comme les aiguilles d'argent, cette couleur de thé est de plus en plus appréciée.</p>	<p>[10,11]</p>
<p>Thés Oolong</p> 		<p>C'est un thé qui est partiellement oxydé. Il se situe donc à mi-chemin entre les thés verts et les thés noirs. Les feuilles utilisées sont plus grandes que pour les thés verts.</p>	
<p>Thés jaune</p> 	<p>Chine</p>	<p>Encore très méconnu, est le résultat d'un "mauvais" séchage de thé vert. Les feuilles subissent après la torréfaction, un traitement d'oxydation. Les feuilles sont ensuite séchées et triées. Cette légère oxydation stoppée par le séchage donne cette couleur jaune.</p>	

b) Procédé de fabrication de thé

Toute la production de thé comporte cinq étapes de traitement de base qui sont ajustés en fonction de la variété de thé.

Tableau I.3: Étapes de fabrication de thé [12].

Thé	Vert	Thé noir	Blanc/jaune	Bleu (oolong)
Cueillette	Les feuilles sont récoltées à la main, Après la cueillette, les feuilles sont triées par souci d'uniformité et les tiges, brindilles, feuilles brisées sont enlevées.			
Flétrissage	les feuilles sont rapidement acheminées à la manufacture et ne subissent pas de flétrissage. Le but étant de conserver ces feuilles dans leur état d'origine, sans oxydation.	Feuilles sont étalées sur une grille au contact de l'air durant en moyenne 15h.	Feuilles sont étalées sur une grille au contact de l'air.	Les feuilles sont étalées sur de grandes toiles à l'air libre.
Roulage	Non concernant	les feuilles sont brisées pour faciliter leur oxydation.		
Oxydation	Non oxydé	Feuilles sont étalées sur des plateaux en acier, verre ou céramique	Feuilles sont laissées à l'air	Feuilles sont déposées sur des assiettes en bambou tressé.
Fermentation (thé jaune Seulement)			laidées en milieu chaud	
Torréfaction	Les feuilles sont séchées à la vapeur	Les feuilles sont séchées dans des cuves cylindriques chauffées à 120°C		Les feuilles sont séchées dans des cuves cylindriques chauffées à 300°C
Tamisage	Les feuilles sont tamisées pour se débarrasser des poussières et des tiges puis elles sont triées en fonction de leur taille, à l'aide de machines ou manuellement.			

I.1.7 Formes commerciales du thé

a) Thé en vrac

Le thé en vrac se présente en feuilles ou bourgeons contenus dans une boîte [13].

b) Thé en sachet

Le thé en sachet permet une préparation et un dosage facile. Il existe plusieurs sortes de sachets : en papier, en nylon ou en coton. [13].

c) Thé soluble

Le thé soluble se présente sous forme d'une poudre ou de granulés de tailles variables. [13].

I.1.8 Composition chimique de thé

Quand on analyse une jeune pousse de thé, on trouve des milliers de composés chimiques dont leur concentration peut varier considérablement d'un thé à l'autre, en fonction du type d'arbre de thé, de la localisation géographique. Le tableau représente les principaux composés de la feuille de *Camellia sinensis*.

Tableau I.4: Principaux constituants chimiques d'une feuille de thé [14].

Composés	Pourcentage (% de feuille séchée)
Poly phénols	37.0
Protéines	15.0
Lipides	2.0
Caféine ou théine	3.5
Lignine	6.5
Acides aminés	4.0
Acides organiques	1.5
Glucides	25.0

I.1.9 Usage thérapeutique et effet secondaire du thé

Le thé est utilisé comme une plante médicinale naturelle très puissante, il aide à la prévention de différents cancers, de l'artériosclérose, des maladies cardio-vasculaires, il détruit l'arrivée d'oxygène vers les tumeurs et réduit la tension artérielle. Mais chez certains individus, la consommation de thé peut également causer des effets indésirables tels que troubles du sommeil, irritations gastriques, maux de tête et carence en fer. Ces effets sont pour la plupart attribuables aux alcaloïdes (caféine) et aux tanins. [15].

I.1.10 Adultération du thé

Ces dernières années, un grand nombre de contrefaçons et de falsifications de produits à base de plantes a été signalé. Les fraudes commises les plus courantes sont causées par l'ajout d'éléments végétaux moins chers qui réduisent les coûts de production et trompent les consommateurs [16].

La falsification du thé a eu lieu depuis le début des années 1800. Il a été découvert que le thé était frelaté avec différents types d'éléments végétaux tels que chicorée (*Chicorium intybus*), amidon de céréales. Parfois, d'autres composants sont ajoutés, comme le sable, le talc. D'autre fois, les feuilles de thé qui ont été endommagées pendant le traitement peuvent être traitées uniquement pour améliorer leur apparence ou leur poids. Dans certains cas, des thés de différentes provenances sont mélangés et vendus comme produit à base de thé produits dans une région déterminée, figurant sur l'étiquetage [17,18].

Le tableau (I.5) représente une synthèse portée sur les différents adultérants du thé en donnant la définition, la toxicité et le protocole pour les détecter.

Tableau I.5: Adultérants de thé

<i>Nature de l'adultérant</i>	<i>Définition</i>	<i>Toxicité</i>	<i>Protocole</i>	<i>Réf</i>
<i>Bleu de Prusse</i>	<i>Un pigment bleu non soluble couramment utilisé pour colorer les plans, les crayons, les peintures</i>	<i>non toxique</i>	<i>Secouer les feuilles dans un cylindre de verre avec de l'eau et examiner les particules détachées au microscope(Le bleu de Prusse , opaque).</i>	<i>[19]</i>
<i>Indigo</i>	<i>Un colorant bleu dérivé de la plante Indigo fera tinctoria</i>	<i>non toxique</i>	<i>Au microscope l'indigo apparaît d'un bleu verdâtre.</i>	
<i>Graphite</i>	<i>Un minéral naturel qui est une forme de carbone;</i>	<i>Toxique</i>	<i>Le microscope est employé dans la détection du plombage (particules brillantes)</i>	
<i>Gypse et Stéatite (talc)</i>	<i>Sont des minéraux naturels ; utilisées pour modifier la couleur du thé.</i>	<i>Toxique</i>	<i>Il peut être détecté par ATR-IRTF.</i>	<i>[20]</i>
<i>Curcuma</i>	<i>Il se compose de cellules jaunes caractéristiques de forme arrondie qui sont remplies de granules d'amidon de forme particulière</i>	<i>Non toxique</i>	<i>Lors de l'ajout d'un alcali, les cellules brunissent, gonflent et les contours des granules d'amidon deviennent visibles .</i>	<i>[21]</i>

Chicorée	Plante herbacée originaire d'Europe.	Non toxique	L'échantillon est bouilli dans un tube à essai avec 2 gouttes d'HCl. Ajouter 15 gouttes de solution K4 [Fe (CN6)] à la solution et la faire bouillir à nouveau jusqu'à ce qu'elle devienne vert foncé. Si la chicorée est présente, le liquide devient brun .	[21] [22] [23]
Sable	Un solide constitué de particules provenant de la désagrégation de matériaux minérale ou organique		Si les sédiments se forment en secouant les feuilles avec l'eau, cela signifie qu'il y'a des sables.	
Amidon des céréales	Un ressource calorique constitué de riz; blé, maïs	Non toxique	Une quantité d'échantillon est prélevée dans un tube à essai et de l'eau distillée y est ajoutée. Le contenu est chauffé. Une solution de KMNO4 et du Hcl (1:1) sont ajoutées pour décolorer le mélange, si une couleur bleue est produite en ajoutant de la solution aqueuse 1% d'iode, cela indique une adultération.	[24]
Limaille de fer	Poudre métallique permettant la mise en évidence un champ magnétique	Toxique	Les garnitures en fer sont séparées en déplaçant un aimant à travers l'échantillon.	[25]
Colorant	Espèce solide/liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite et modifie sa couleur.		Le thé est étalé à la surface de verre humide. Si la couleur change cela implique la présence d'un colorant.	

I.2 Extraction et analyse du thé

I.2.1 Introduction

L'avènement de la chimie analytique a permis aux analystes d'identifier des variétés spécifiques des composés et les séparer, de détecter les adjuvants par des méthodes physicochimiques, chromatographiques (HPLC, UHPLC, nano-HPLC), méthodes spectroscopiques (FT-NIR, ATR-IRTF). De nos jours, la spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) combinée à la chimiométrie est largement utilisée pour une analyse rapide et facile des échantillons.

I.2.2 Extraction

Il est connu que les méthodes d'extraction traditionnelles comprennent l'extraction par Soxhlet, les techniques d'extraction solide-liquide (ESL) par l'utilisation de solvants tels que la décoction, l'infusion et la macération. Ces dernières années, les techniques conventionnelles ne sont pas trop utilisées en raison de certains inconvénients, tels que l'utilisation de solvants toxiques, ainsi que le temps et la consommation d'énergie. La communauté scientifique a tourné son attention vers le développement de méthodes d'extraction plus rentables et plus écologiques à partir de divers produits naturels [26].

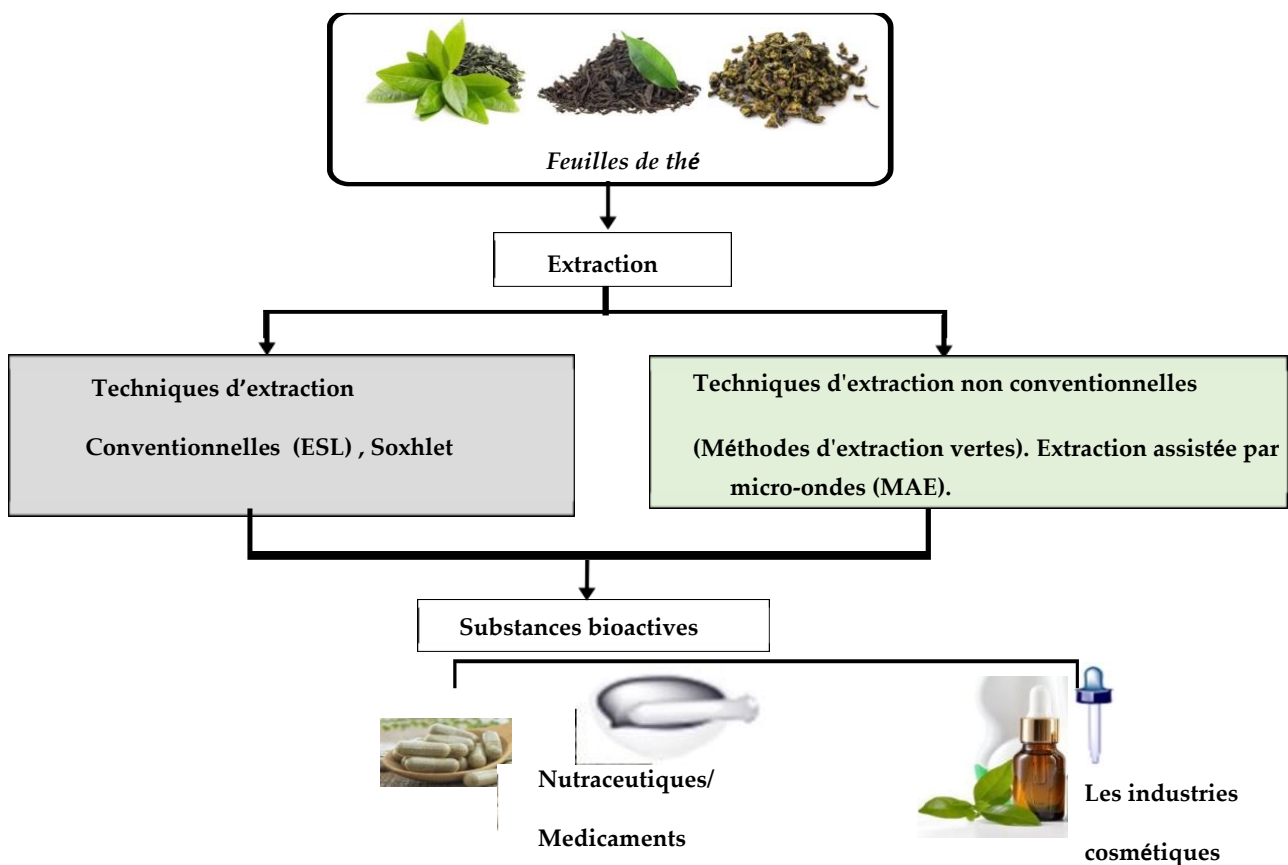


Figure II.2: Diagramme schématique concernant l'extraction de composés bioactifs à partir de feuilles de thé et leurs applications [26]

I.2.3 Analyse du thé

I.2.3.1 Analyses physico-chimiques

a) Détermination du pH de thé

Le pH a été défini comme l'inverse du logarithme décimal de la concentration en ion hydrogène. Cependant, la plupart des réactions chimiques et biochimiques étant régies par l'activité de l'ion hydrogène plutôt que par sa concentration. Le pH est actuellement déterminé à l'aide d'une électrode normale à hydrogène et de solution tampons normalisées. Le principe est basé sur la détermination de l'acidité d'une solution aqueuse du thé. Il doit être dans l'intervalle [4.5-7.3] [27,28].

b) Détermination de la teneur en cendres

Les cendres sont les résidus des composés inorganiques (minéraux) qui restent après l'incinération des échantillons qui contiennent des composés organiques d'origine végétale ou animale. Le principe est basé sur l'incinération de matériel biologique, lorsque la couleur des résidus deviendra blanche après le refroidissement, l'opération est terminée. Ce taux est d'ordre de 5% pour le thé [29,30].

c) Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau est un facteur déterminant dans l'étude du thé. L'humidité est très dommageable pour les feuilles de thé et peut rapidement détériorer leur qualité. Les normes citées indiquent que le thé emballé devait contenir 5 à 6 % d'humidité [31].

I.2.3.2 Analyse Spectroscopique et chimométrie

a) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. Notons que seule une molécule ayant une variation de son moment dipolaire, peut être active en IR. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via

l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière [32, 33].

Le spectre IRTF a la caractéristique de fournir des informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon analysé.

Informations qualitatives : L'échantillon absorbe à des longueurs d'ondes précises et qui sont caractéristiques des groupements chimiques qui le composent.

Informations quantitatives : L'intensité d'absorption à une longueur d'onde précise est proportionnelle à la concentration du groupement chimique qui est à l'origine de cette absorption [32].

Grâce au système optique appelé interféromètre de Michelson, des balayages rapides, permettant l'accumulation d'un grand nombre de spectres, sont devenus possibles et, par conséquent la qualité des spectres s'est bien perfectionnée par l'amélioration du rapport signal/ bruit, de la précision photométrique et ce, en un temps de mesure court (Un spectre IR est acquis en 30 secondes environ par accumulation de 10 spectres) [34].

Cette méthode offre plusieurs avantages d'analyse en comparaison avec les méthodes dispersives : elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Elle est rapide avec une précision élevée et une bonne résolution spectrale [35].

b) Spectroscopie infrarouge en mode ATR

L'ATR est une technique d'échantillonnage IR, qui fournit des données d'excellente qualité en conjonction avec la meilleure reproductibilité possible de toute technique d'échantillonnage IR. Il a révolutionné l'échantillonnage solide et liquide IR, l'acquisition et la reproductibilité spectrale améliorée associée à cette technique conduit à une construction de base de données de meilleure qualité pour vérification plus précise des matériaux et identification. ATR est clairement extrêmement robuste et fiable comme technique d'études quantitatives impliquant des liquides [36].

Une réflexion totale atténuée l'accessoire fonctionne en mesurant les changements qui se produisent dans un tout faisceau infrarouge, réfléchi en interne lorsque le faisceau entre

en contact avec un échantillon .Un faisceau infrarouge est dirigé sur un cristal optiquement dense avec un indice de réfraction élevé à un certain angle. Cette réflexion interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal dans l'échantillon maintenu en contact avec le cristal. Cela peut être plus facile à penser à cette onde évanescente comme une bulle d'infrarouge qui se trouve sur la surface du cristal. Cette onde évanescente ne dépasse que de quelques microns ($0,5 \mu - 5 \mu$) au-delà du cristal surface et dans l'échantillon. Par conséquent, il doit y avoir un bon contact entre l'échantillon et le cristal surface. Dans les régions de l'infrarouge spectre où l'échantillon absorbe l'énergie, l'onde évanescente sera atténuée ou altérée. L'atténuée l'énergie de chaque onde évanescente est renvoyée au faisceau IR, qui puis sort par l'extrémité opposée du cristal et est transmis au détecteur dans le spectromètre IR. Le système génère alors un spectre infrarouge [37].

La technique ATR élargit le champ d'application de la spectroscopie FT-IR en augmentant la nature des échantillons à analyser. Elle permet d'étudier les échantillons à analyser par la méthode FTIR à transmission/absorption, comme les échantillons opaques. Ce système permet une multi réflexion à l'interface cristal/échantillon dans le but d'augmenter le signal à la détection. Il existe un seul inconvénient , la sensibilité est très faible [38].

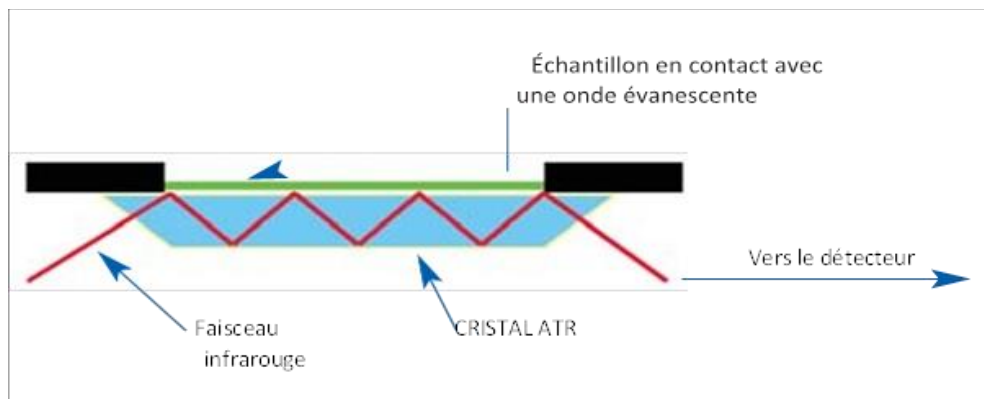


Figure I.3: Principe de la technique ATR [39]

c) La Chimométrie

Le terme «chimométrie» vient de l'anglais «chemometrics», jeune discipline associant initialement analyse de données et chimie analytique. La chimométrie est l'application des outils mathématiques, surtout statistiques, pour obtenir le maximum d'informations à partir des données chimiques. La chimométrie est la science de l'acquisition, de la validation et du traitement des données dans le domaine de la chimie analytique. Le développement des méthodes analytiques est intimement lié aux progrès chimométriques. C'est un outil basé sur la construction, puis l'exploitation d'un modèle de comportement à l'aide d'outils statistiques. Il peut traiter des systèmes complexes et donc généralement multi-variables [40,41].

Le choix de la méthode d'analyse est fonction de l'objectif de l'étude. Il peut s'agir soit d'une analyse quantitative contenant alors des valeurs continues comme par exemple des valeurs de concentrations, soit d'une analyse quantitative déterminant une propriété, l'appartenance à une classe. L'objectif de la chimométrie est de perfectionner par l'emploi de ces méthodes, le contrôle et l'optimisation des procédés mais aussi la qualité des produits fabriqués [43]. L'une des techniques les plus utilisées en chimométrie est l'application de méthodes d'analyse multi varié pour traiter toutes les données, la composante principale Analyse (PCA), régression des moindres carrés partiels (PLS) et moindres carrés partiels discriminants Analyse (PLS-DA) [42].

La spectroscopie IRTF en combine avec la chimométrie est une technique rapide et facile. En outre, l'utilisation de cette technique peut éliminer des étapes en rendant le Protocole plus facile et peut même permettre une analyse directe sans aucun traitement préalable des échantillons, et ce, en permettant de fournir la précision, l'exactitude et d'économiser beaucoup de temps [43].

1.2.3.3 Travaux antérieurs réalisés sur le thé

a) Synthèse des travaux antérieurs réalisés sur l'analyse du thé

Nous avons réalisé une analyse de la littérature non exhaustive sur une base des données qui sont : pub Med,searcholic, core. Le tableau regroupe 16 articles effectués entre [97/22]

Tableau I.6: Travaux antérieurs réalisés sur l'analyse de thé

Type de thé	Méthode	But	Réf/An
Thé	Chromatographie ionique	Analyse des acides organiques et les anions inorganique	[44]/1997
Thé vert	IRTF	Détermination de Caféine	[45]/2002
Thé vert Thé aux herbes	HPLC en phase inverse	catéchines, acide gallique et alcaloïdes xanthiques	[46]/2005
Thé	Absorption atomique à double faisceau	Détermination de composants avec activité antioxydante	[47]/2003
Thé	HPLC	Détermination de catéchine	[48]/2013
Thé	Nano HPLC	Détermination des polyphénols	[49]/2013
Thé vert/noir Oolong/ rouge	HPLC	Détermination des polyphénols , acide gallique Caféine, catéchines	[50]/2015
Thé noir/vert/Oolong	HPLC	Détermination de Caféine, Catéchines, Acide gallique	[51]/2015
Thé	méthode de permanganométrie	Détermination des tanins	[52]/2018
Thé pu-erh	LC-MS/MS	Détermination de la présence d' aflatoxin B1	[53]/2018
Thé	UHPLC	Détermination de polyphénols	[54]/2019
Thé noir	spectroscopie portable couplé à chimiométrie	Discrimination qualitative du thé noir chinois	[55]/2020
Thé vert et thé noir	HPLC ,UV-Visible spectroscopie	Détermination de Caféine	[56]/2021
Thé vert	SP-ME GC-MS	Détermination d'un composé aromatique	[57]/2021
Thé vert	UHPLC	Détermination des composés polyphénoliques	[58]/2022
Thé	UHPLC-PDA-MS	Analyse des composés phénoliques	[59]/2022
Thé vert	FT-NIR	Identification les variétés de thé vert	[60]/2022

b) Synthèse des travaux antérieurs sur la détection des adultérants dans le thé

La falsification du thé peut être détectée par plusieurs méthodes d'analyse. Le tableau (I.7) regroupe 8 articles effectués entre [2016-2023] sur les différents adultérants détectés dans le thé. Pour cela, nous avons réalisé une analyse de la littérature non exhaustive sur une base des données qui est : core, researchgate en utilisant les mots clés suivants : Chicorée, adultération du thé, fraude.

Tableau I.7: Travaux réalisés sur la détection des adultérants de thé

	Méthode d'analyse	Adultérant(s)	Réf/ An
Thé en capsule	ATR-FTIR	Sibutramine	[61]/2016
Thé	IRTF- chimiométrie	Talc	[20] /2016
Thé en poudre	UPLC-ESI-MS/MS	Sibutramine, fenluramine	[62]/2017
Thé	Tests physico-chimique	Limaille de fer goudron de houille sable flocons de cuir	[63] /2017
Thé blanc/vert/noir /rouge/Oolong	HPLC-UV HPLC-FLD	Chicorée	[64]/2021
Thé rouge/vert/noir/Oolong/ blanc	HPLC-UV HPLC-FLD FIA-MS et LC-MS / PLS-PCA	Chicorée	[65]/2022
Thé blanc/vert/noir/bleu	HPLC-UV	Chicorée	[66]/2023

Chapitre II : ÉTUDE ÉXPÉRIMENTALE

II.1 Matériels et méthodes

II.1.1 Introduction

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire du département de chimie de la faculté des sciences et du laboratoire de chimie des substances naturelles et biomolécules (LCSN-BIOM), de l'université de Blida 1.

L'expérimentation porte sur le contrôle qualité des échantillons commerciaux du thé. Cette partie concerne les analyses physico-chimiques notamment, le pH, la teneur en cendre et en eau, et l'analyse qualitative par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR) dans le but de déterminer la fraude dans quelques échantillons commerciaux du thé.

II.1.2 Échantillonnage

Avant d'entamer l'étude expérimentale, nous commençons par donner une description de nos échantillons afin de permettre aux lecteurs de suivre le contenu de ce travail.

a) Références

Deux plantes ont été considérées comme références et utilisées dans cette étude, en leur attribuant des codes illustrés dans le tableau (II.1).

La première plante de thé rouge utilisée a été récoltée dans la région de Boufarik (Blida) et identifiée par l'agronome Mme Boutraa au niveau de station d'expérimentations. Le broyage de la plante a été effectué après le séchage dans une étuve à 26°C pendant 24h.

La plante (*Camellia Sinensis variété Sinensis*) a été achetée du pays d'origine (Chine). Le broyage de la plante a été effectué après le séchage dans une étuve à 40°C pendant 2h.



Figure II.1 : Plante de thé (feuille et poudre)

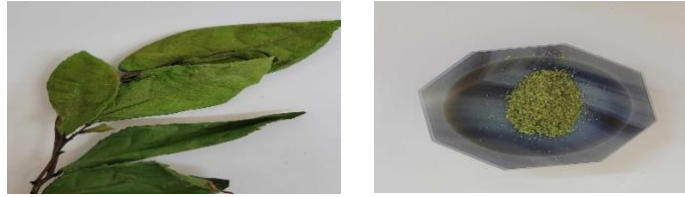


Figure II.2 : *Camellia Sinensis var Sinensis* (feuille et poudre)

Tableau II.1 : Codes des références

Référence	Code
Plante du Thé	RPT
Camellia Sinensis	RCS

b) Échantillons commerciaux

Les échantillons de thé ont été achetés sur le marché local à Blida (Larbaa, Boufarik), Alger (Bâb Ezzouar), et broyés en poudre très fine. Treize (13) échantillons sont utilisés dans cette étude, en leur attribuant des codes comme illustré dans le tableau (II.2). La figure (II.3) représente les échantillons considérés dans le présent travail.

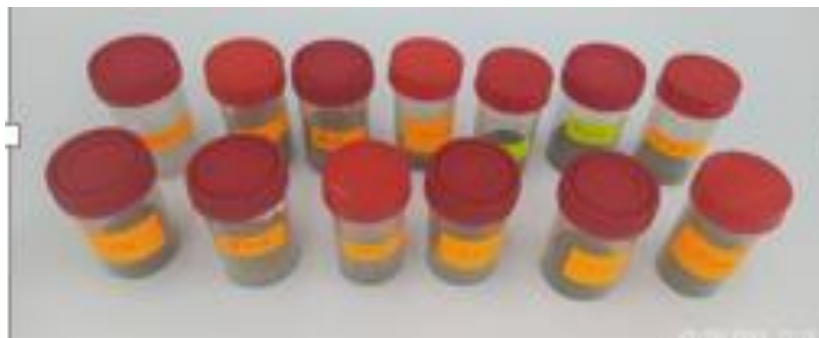


Figure II.3 : Échantillons commerciaux de thé en poudre

Tableau II.2 : Listes des échantillons avec quelques caractéristiques déclarés sur les emballages

Echantillons	Prix	Poid déclaré	Poids avec emballage	Pays d'origine	Remplissage	Date de exp
TVB	155 DA	100gr	104.85gr	China	Rouiba Alger	11/2024
TVOC	155 DA	100gr	144.22 gr (1g/ sachet).	Algerie	Mohammadia El Harrach Alger	2026
TNA	180 DA	250gr	273.9g	SiriLanka	Setif	10/12/25
TVC	240 DA	85gr	83.59g	Chine	Alger	02/2026
TVR	240 DA	100gr	102.43g	Chine	Adrar	10/2026
TVOM	145 DA	100gr	121.34g 0.9g/1sachet	Algerie	Alger	2026
TVE	145DA	125gr	102.40	Chine	Alger	08/2026
TNCS	425DA	30gr	37.72 g (2.5 /1 sachet)	Maroc	Boumerdes	23/09/23
TVK	295DA	200gr	205gr	Algerie	Boumerdes	10/2026
TVSA	230DA	45gr	66.10g	Morocco	Boumerdes	15/04/25
TVF	340DA	250gr	280.4g	Chine	Ourgla	08/2027
TVM	460A	150gr	154.11g	Chine	Oran	09/2026
TVEB	540DA	225G	227.09g	Chine	Alger	11/2027

c) Adultérants

Cinq (5) adultérants ont été utilisés dans cette étude, en leurs attribuant des codes comme illustré dans le tableau (II.3).

Tableau II.3 : Codes des adultérants

Adultérants	Code
Chicorée	ACH
Sable	ASB
Talc	ATC
Amidon des céréales	AMI
Curcuma	ACU

II.1.3 Appareillage et réactifs

a) Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque THERMO SCIENTIFIC type (Nicolet s10), équipé d'un accessoire Smart ITR, d'une source infrarouge moyen ($4000-400\text{cm}^{-1}$), d'un détecteur DTGS (détecteur triglycérade sulfate), d'un rayonnement laser et une séparatrice XT-KBR ont été utilisés. L'acquisition des spectres a été effectuée avec une résolution de 4cm^{-1} et un nombre de balayage égal à 10 scans. Le traitement des spectres est réalisé avec le logiciel OMNIC sous le système d'exploitation Microsoft Windows 7.



Figure II.4 : Appareil d'analyse ATR-IRTF

Un seul logiciel a été exploité pour l'analyse qualitative, il s'agit de : Qcheck

Qcheck, logiciel intégré de l'OMNIC, fournit une étude comparative des spectres en considérant comme paramètres la région et les spectres, et en permettant une comparaison spectre contre spectre ou spectre contre référence. Chaque spectre donne des corrélations pour créer une matrice. La comparaison entre les spectres est traduite par un coefficient de corrélation indiquant un coefficient de 1 lorsque les spectres sont exactement les mêmes.

Les étapes d'excursions du logiciel sont montrées ci-dessous (figure II.5) :

Fenêtre OMNIC → Analyse → Config Q Check

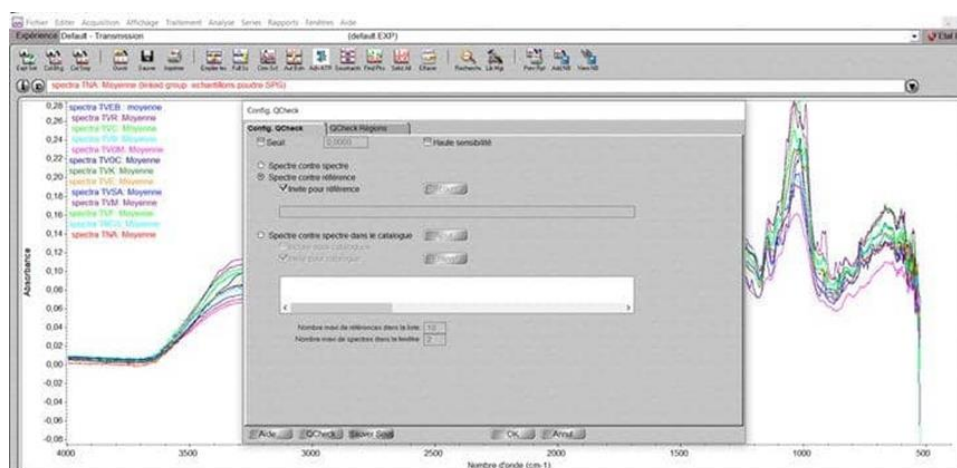


Figure II.5 : Fenêtre de logiciel OMNIC

b) Four a moufle

Four à moufle Nabertherm, modèle LV 5/11/B180 (température max : 1100°C) est utilisé dans ce travail. C'est un system spécial d'arrivée et d'évacuation. L'air fait en sorte que l'air soit renouvelé plus de 6 fois par minute. L'air entrant est préchauffé de manière à garantir une bonne répartition de la température. Le chauffage sur les deux cotés est réalisé grâce à des plaques chauffantes en céramique avec des résistances intégrées, protégées contre l'échappement gazeux, faciles à changer.

c) pH mètre

Un pH mètre de marque STARTER 3100 est utilisé. C'est un appareil qui offre de nombreuses caractéristiques de haut niveau qui le rendent précis pour la mesure standard de pH.

d) Étuve

Étuve de séchage de marque MEMMERT est utilisée avec une température maximale de 106°C avec un réglage manuel du temps.

e) Réactifs

Les réactifs utilisés sont l'éthanol, le dichlorométhane et l'isopropanol de grade analytique.

II.1.4 Contrôle qualité des échantillons de thé en utilisant les paramètres physico-chimique

a) Détermination du pH

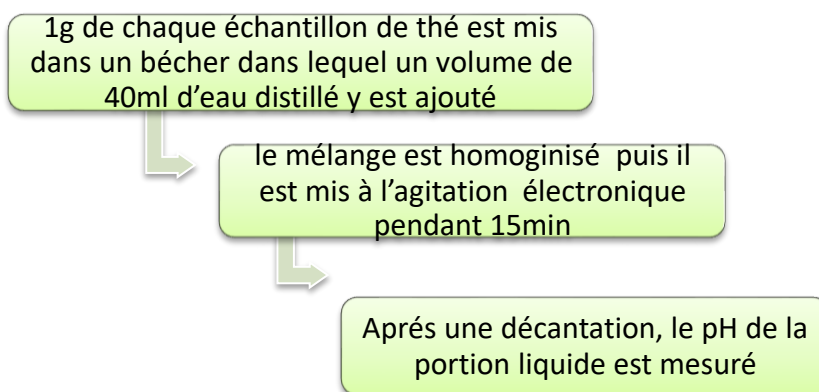


Figure II.6 : Protocole de la détermination du pH [67]

b) Détermination de la teneur en cendre

Cette mesure permet de détecter la teneur en produits minéraux présents dans la poudre de thé. Une poudre de thé naturelle ne présente pas un taux élevé de cendre, le taux est d'ordre de 5% [67].

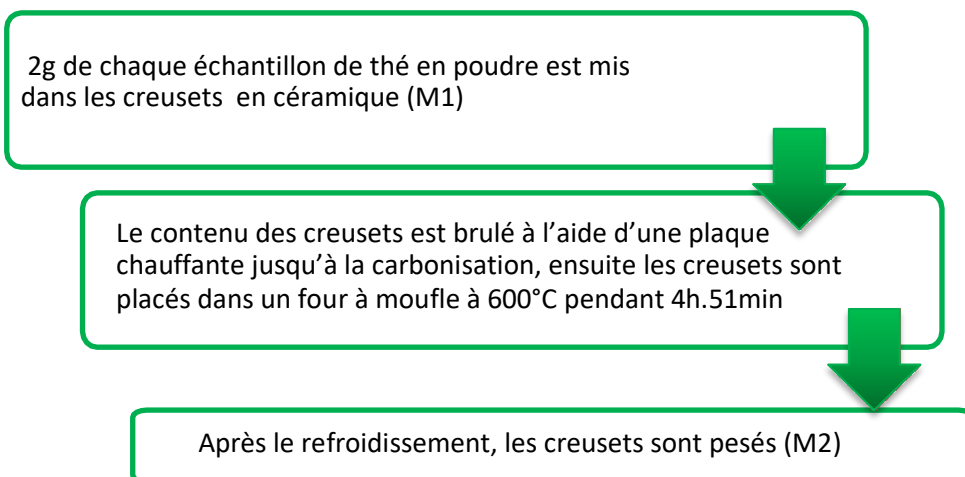


Figure II.7 : Protocole de préparation des cendres de thé [67]

$$M0\% = \frac{M2 - M1}{P} * 100 \text{ [67]}$$

M0 : matière organique en %

M1 : masse des creusets vide

M2 : masse des creusets avec cendres

P : masse de la prise d'essai

La teneur de cendre (TC) est calculée comme suit : $TC = 100 - M0$

c) Détermination de la teneur en eau

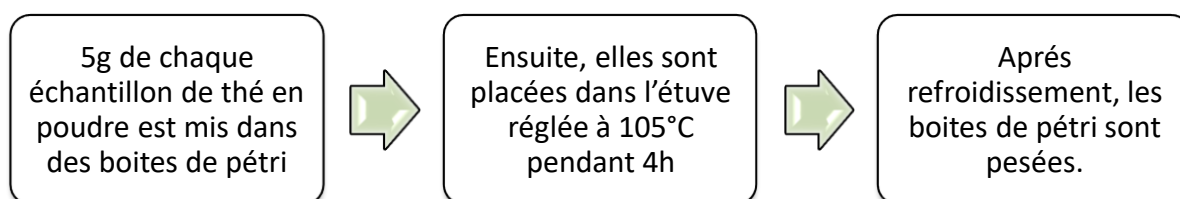


Figure II.8 : Protocole de la détermination de la teneur en eau [67]

La teneur en eau (TE) en pourcentage de la matière humide par la formule suivante :

$$TE\% = \frac{(M1 - M2)}{P} * 100$$

Avec : M1 : masse (g) de boîte de pétri + matière fraîche avant séchage

M2 : masse (g) de l'ensemble après séchage à 105°C

P : masse (g) de la prise d'essai (5g)

La matière sèche (MS) est calculée par la formule suivante : $MS\% = 100 - TE$

II.1.5 Préparation des échantillons en poudre

Une quantité de chaque échantillon a été broyée en poudre très fine et conservée dans des flacons fermés pour être analysée par ATR.

II.1.6 Préparation des extraits des échantillons du thé

Une masse bien déterminée de chaque échantillon a été stockée dans un solvant ou un mélange de solvants pendant une durée optimale (24h) pour être analysée.

a) Extrait Ethanolique

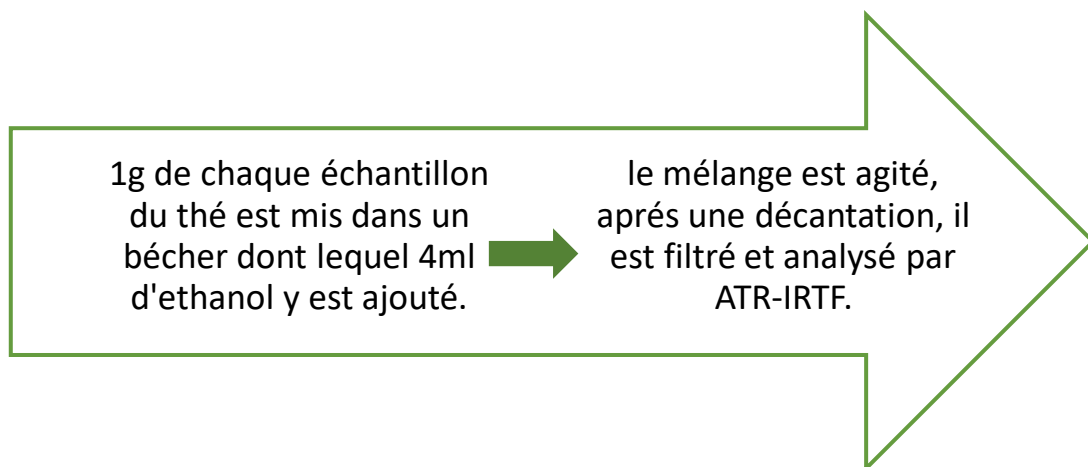


Figure II.9 : Protocole de préparation d'extrait éthanolique (ESL) [68]

b) Extrait (ETOH/CH₂CL₂)

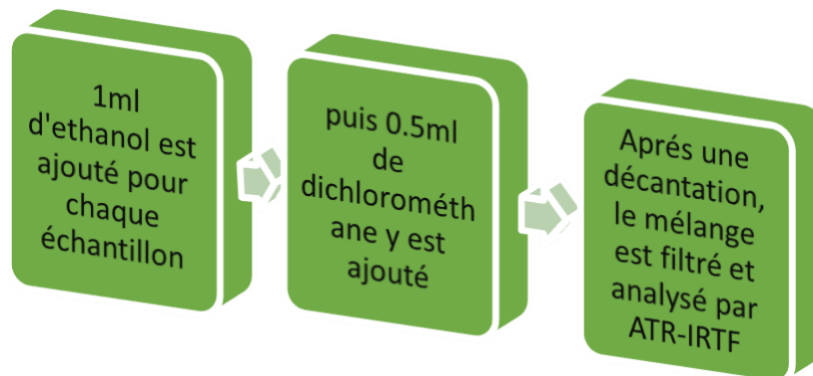


Figure II.10 : Protocole de préparation d'extrait (Ethanol/dichlorométhane) (ESL) [68]

II.1.7 Mesures par ATR-IRTF des échantillons du thé

L'analyse a été réalisée en déposant quelques milligrammes de chaque échantillon de thé broyé en poudre très fine ou quelques microlitres de l'extrait directement sur la cellule munie d'un cristal de diamant, à température ambiante. Le spectre de background a été acquis, dans les mêmes conditions instrumentales, à partir du cristal ATR qui a été nettoyé immédiatement avant d'acquérir le spectre de chaque échantillon en l'essuyant avec l'éthanol et l'isopropanol.

II.2 Résultats et discussion

II.2.1 Analyse organoleptique

L'étude des propriétés organoleptiques des échantillons du thé que nous avons effectuée, nous a permis de classer les échantillons d'après la couleur et l'odeur. (tableau II.4).

Tableau II.4 : Propriétés organoleptiques des échantillons de thé

Échantillon	Couleur	Odeur
TVSA	Vert foncé	f
TVC	Vert foncé	F
TVE	Vert clair	M
TVF	Vert foncé	F
TVB	Vert foncé	F
TVR	Vert foncé	F
TNA	Marron foncé	F
TNCS	Noir	F
TVOM	Vert	f
TVK	Vert clair	M
TVM	Vert foncé	F
TVEB	Vert foncé	F
TVOC	Marron foncé	f

F : forte f : faible M : moyenne

II.2.2 Analyses physico-chimiques des échantillons de thé

a) Détermination du pH

La figure (II.11) représente les valeurs de pH des échantillons du thé en poudre.

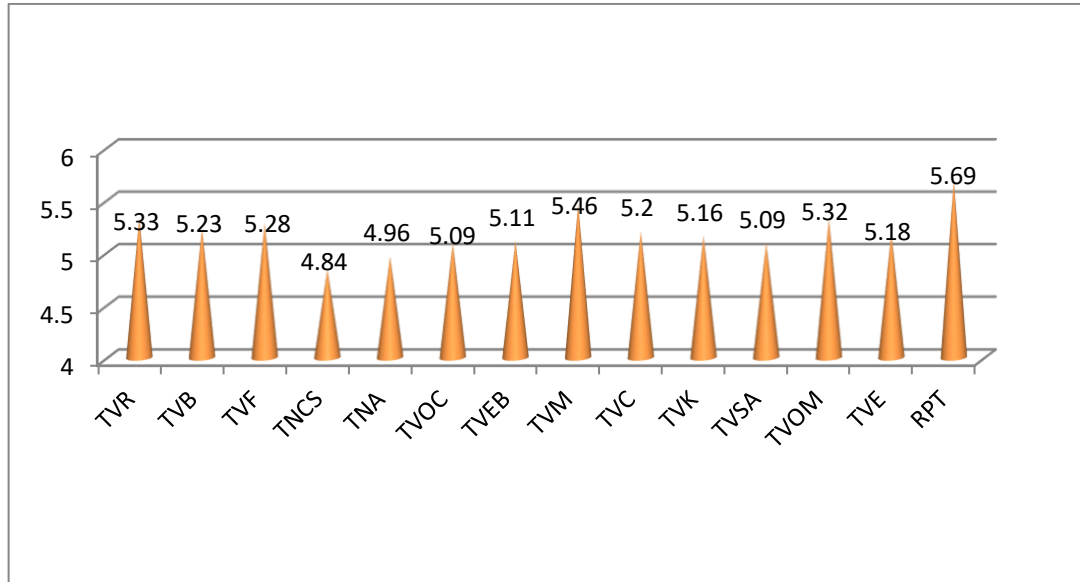


Figure II.11 : Variation du pH en fonction des échantillons de thé.

Les valeurs du pH des échantillons commerciaux sont comprises entre 4,84 et 5,46 donc tous les échantillons du thé ont un caractère acide. L'échantillon TNCS présente la valeur de pH la plus basse (4,84) alors que TVM présente la valeur de pH la plus élevée (5,46). La référence (RPT) possède une valeur de pH égale 5.69. Si on compare ces résultats expérimentaux avec les normes (4,5 et 7,3) [28], on en conclue que ces échantillons de thé présentent des valeurs de pH conformes.

b) Détermination de la teneur en cendre

La figure (II.12) représente la teneur en cendre des échantillons de thé en poudre.

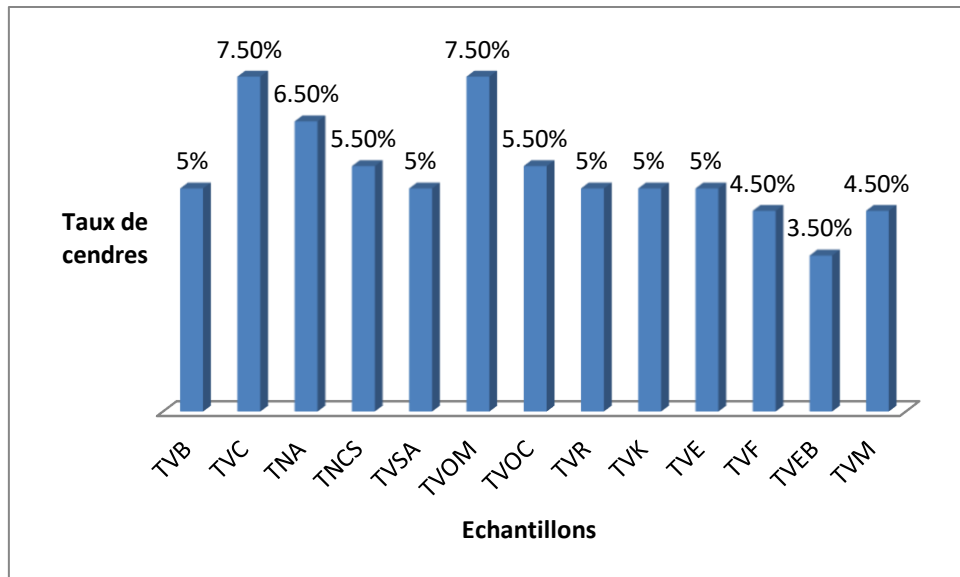


Figure II.12 : Variation de la teneur en cendre en fonction des échantillons

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'échantillon TVEB présente une teneur en cendre faible (3.5%) en dessous de la limite inférieure de la norme citée (5%) [30]. Ce produit contient donc très peu de minéraux. Par contre les deux échantillons TVC et TVOM dépassent la borne supérieure de la norme. Ce qui peut être un indice de fraude.

c) Détermination de la teneur en eau

La figure(II.13) représente la teneur en eau des échantillons de thé en poudre.

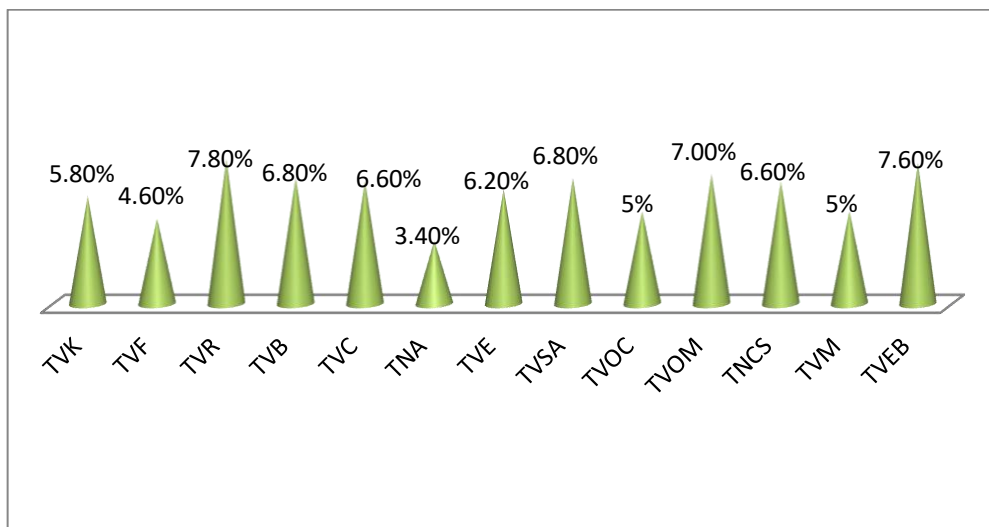


Figure II.13 : Variation de teneur en eau en fonction des échantillons de thé.

Si on compare les résultats expérimentaux des échantillons TVM, TVK, TVOC avec les normes citées qui donnent une teneur comprise entre 5% et 6% [31]. On conclue que ces produits présentent des valeurs de teneur en eau conformes. Les échantillons TVOM, TVB, TVC, TVR, TVEB, TVSA, TNCS, TVE ont des teneurs en eau élevées (6.20, 7.80%) qui dépassent les normes. Alors que les échantillons TNA, TVF ont des teneurs en eau basses (3.40, 4.60%). Ceci est directement lié aux conditions de séchage et de stockage donc ces produits présentent des valeurs non conformes.

II.2.3 Analyse qualitative de thé par ATR-IRTF

II.2.3.1 Analyse qualitative des références du thé en poudre par ATR-IRTF

La figure (II.14) représente les spectres ATR-IRTF des références analysées sous forme de poudre.

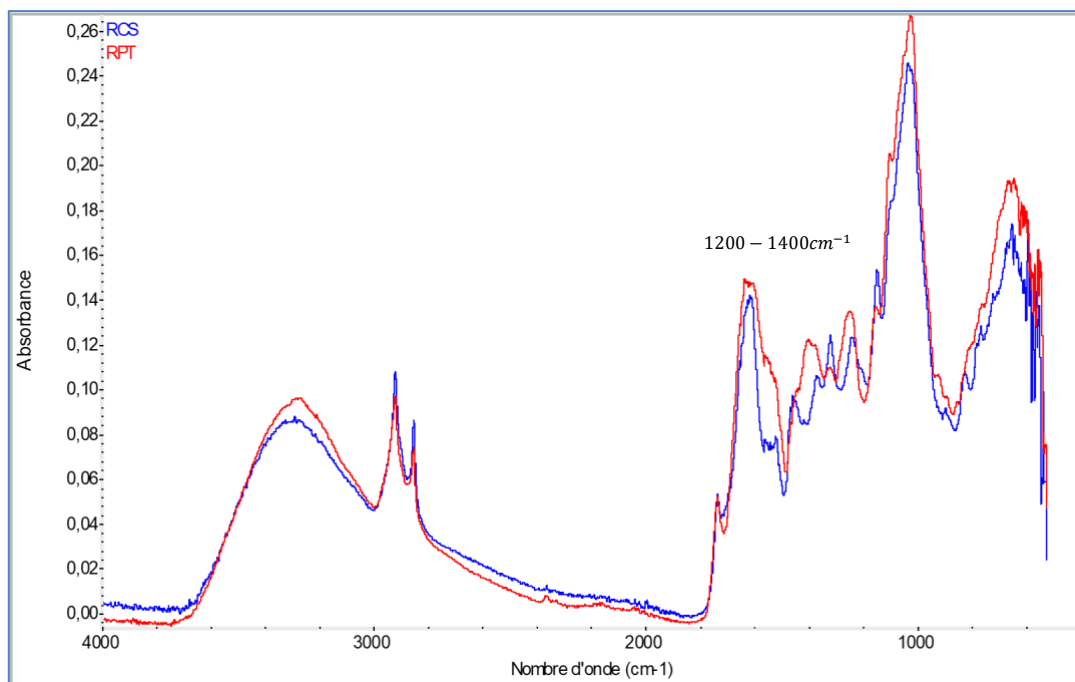


Figure II.14 : Spectres ATR-IRTF des références RPT et RCS dans la gamme spectrale [4000-400 cm^{-1}]

L'analyse des deux spectres ATR-IRTF des deux plantes de références (figure II) montre une différence dans la zone [1200-1600 cm^{-1}].

Ce résultat est confirmé par la comparaison des deux spectres en utilisant le logiciel Qcheck, par l'obtention d'un coefficient de corrélation de 0.78.

II.2.3.2 Étude comparative des échantillons de thé en poudre

Cette étude repose sur la comparaison manuelle entre les spectres ATR-IRTF de treize échantillons de thé en poudre.

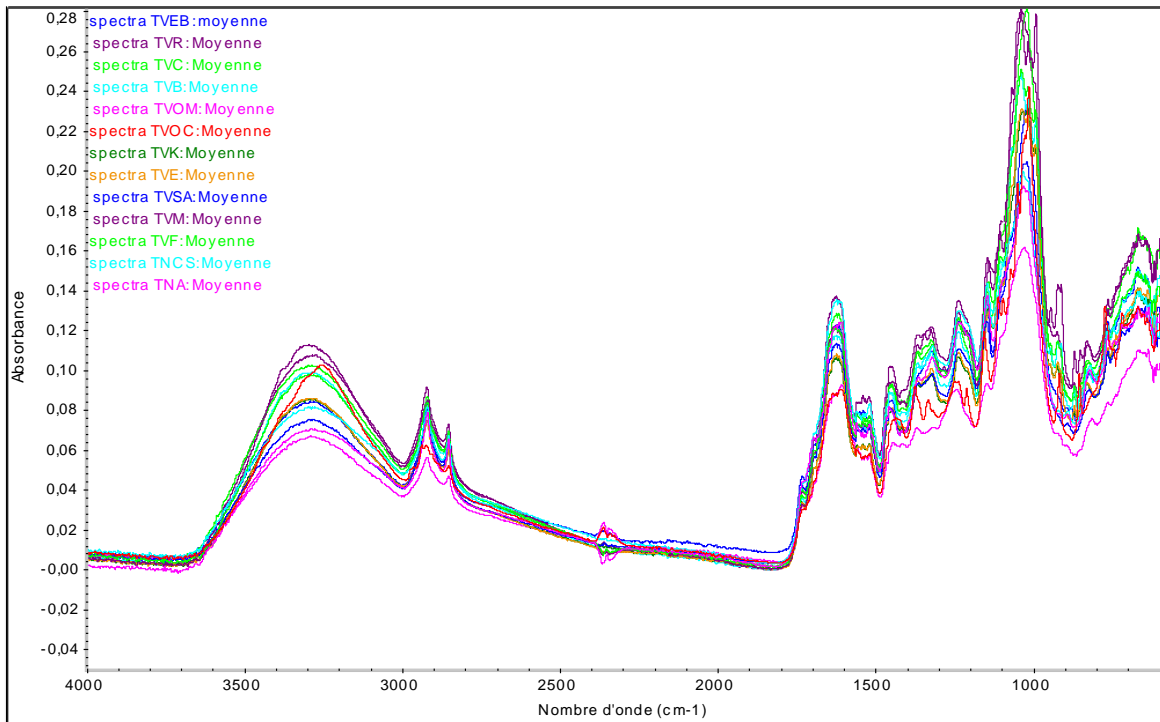
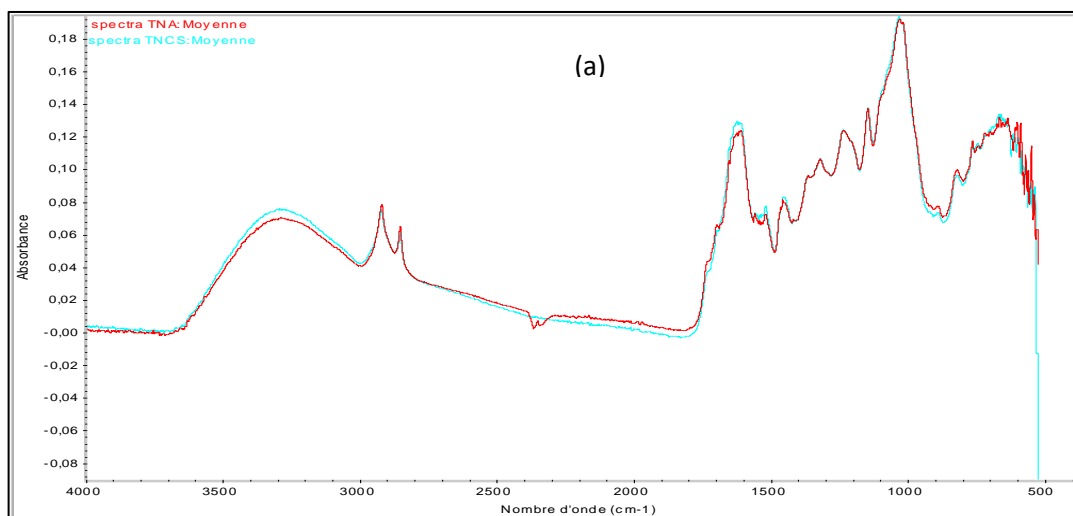


Figure II.15 : Spectres ATR-IRTF des échantillons commerciaux du thé en poudre dans la gamme spectrale [4000-600 cm^{-1}]

D'après les spectres ATR-IRTF de la figure II.15, on constate que les échantillons de thé en poudre peuvent être répartis en trois groupes distincts.

a) Groupe 1

Il comporte deux sous-groupes dont les spectres sont totalement identiques.



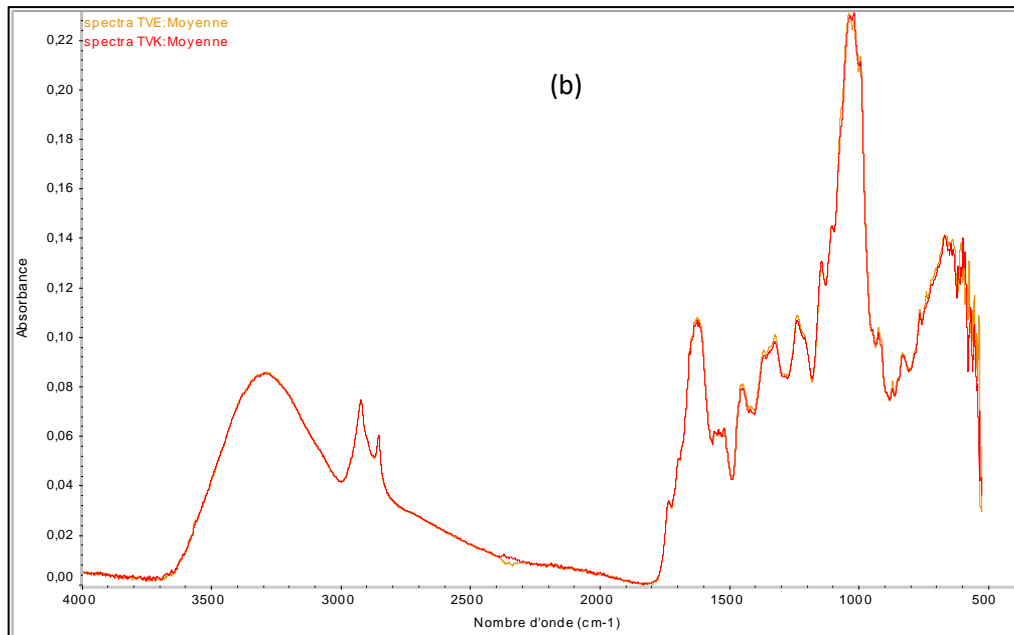


Figure II.16 : Spectres ATR-IRTF des échantillons de thé en poudre du 1^{er} groupe

Il s'agit de deux spectres pour chaque sous-groupe

(a) Les spectres de TVE et TVK sont semblables avec une légère différence d'intensité signalée pour le spectre de TVE.

(b) Les spectres de TNA et TNCS sont superposées avec des bandes constantes au niveau de toute la gamme spectrale étudiée.

b) Groupe 02

Il contient deux sous-groupes dont les spectres présentent une ressemblance dans certaines zones et une différence dans d'autres zones.

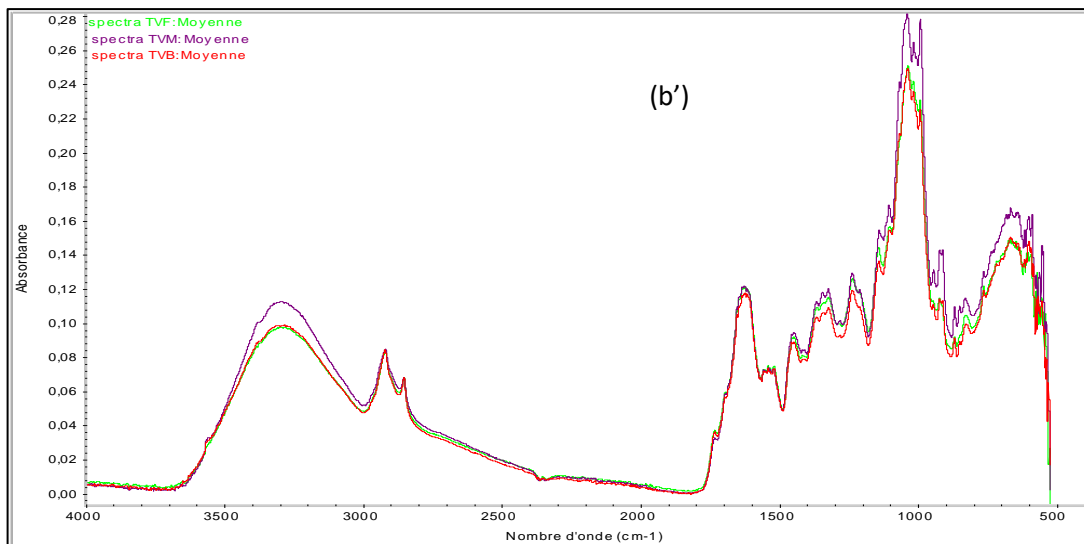
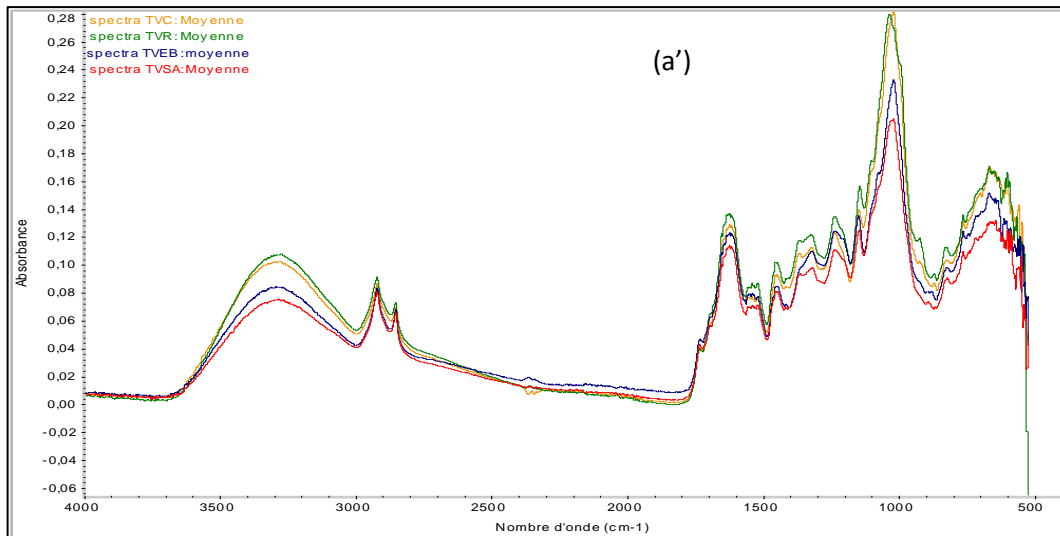


Figure II.17 : Spectres ATR-IRTF du 2^{ème} groupe

Une forme différente dans les bandes au niveau de (1119-550 cm^{-1}) a été signalée.

1^{er} sous-groupe (a') : TVR, TVC, TVEB, TVSA

La comparaison entre les spectres de ces échantillons montre que :

Le spectre de l'échantillon TVR est plus intense au niveau de (3278-2800 cm^{-1}) et (1627-500 cm^{-1})

L'allure générale est presque semblable pour la totalité des spectres.

Pour les bandes caractéristiques, on constate la présence de deux bandes pour l'échantillon TVSA à 700 cm^{-1} et 720 cm^{-1} liées à la déformation de C-H aromatique.

2ème sous-groupe (b') : TVB, TVM et TVF

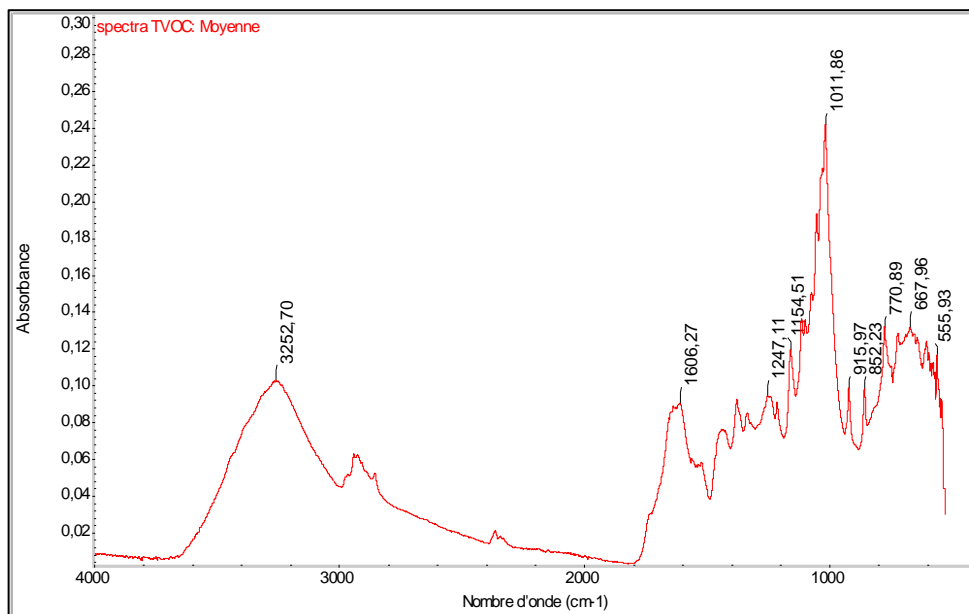
La comparaison entre les spectres de ces échantillons démontre une ressemblance dans la zone ($1732\text{-}942\text{ cm}^{-1}$).

Le spectre de l'échantillon TVM est le plus intense au niveau de ($3292\text{-}2986\text{ cm}^{-1}$) et ($1453\text{-}550\text{ cm}^{-1}$)

L'allure générale est presque semblable pour la totalité des spectres.

c) Groupe 3

Il contient deux échantillons dont l'allure est complètement dissimilaire.



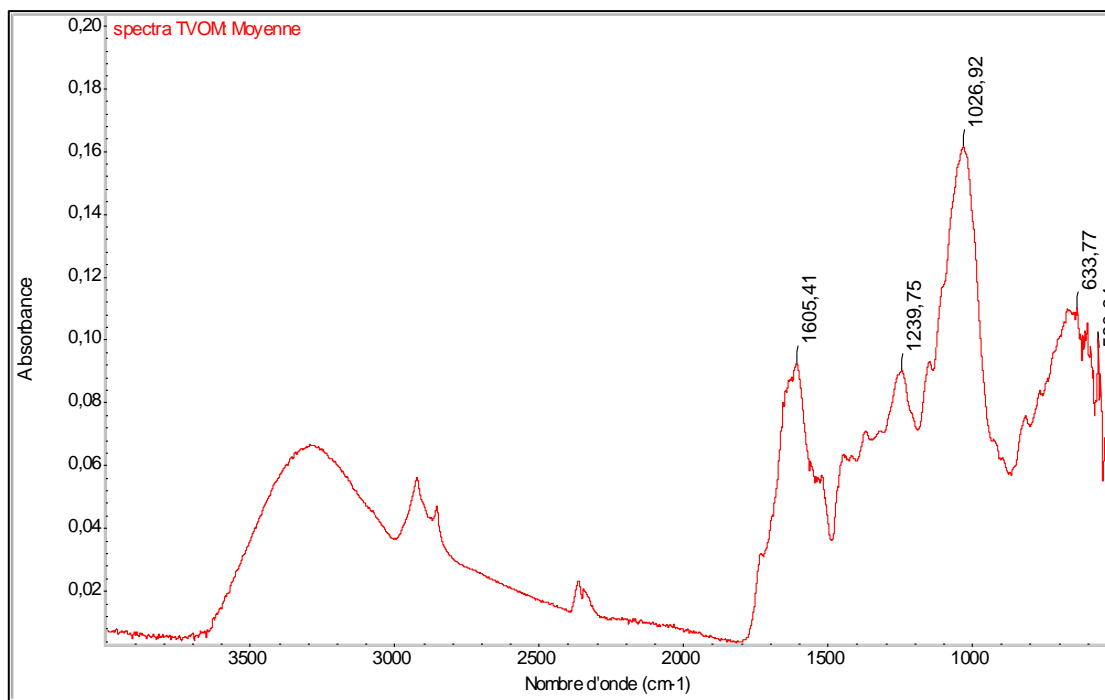


Figure II.18 : Spectres ATR-IRTF du 3^{ème} groupe dans la gamme spectrale

Pour le spectre ATR-IRTF de TVOC, on constate l'apparition des bandes situées à 1011cm^{-1} lié au groupement C-OH (alcool), à 1154cm^{-1} lié au groupement C-OH ou C-O-C (ester). Pour le spectre ATR-IRTF de TVOM, on constate l'apparition des bandes situées à 1028cm^{-1} lié au groupement C-OH (alcool) ou la liaison C-C.

II.2.3.3 Comparaison des spectres ATR-IRTF des échantillons du thé en poudre avec les références

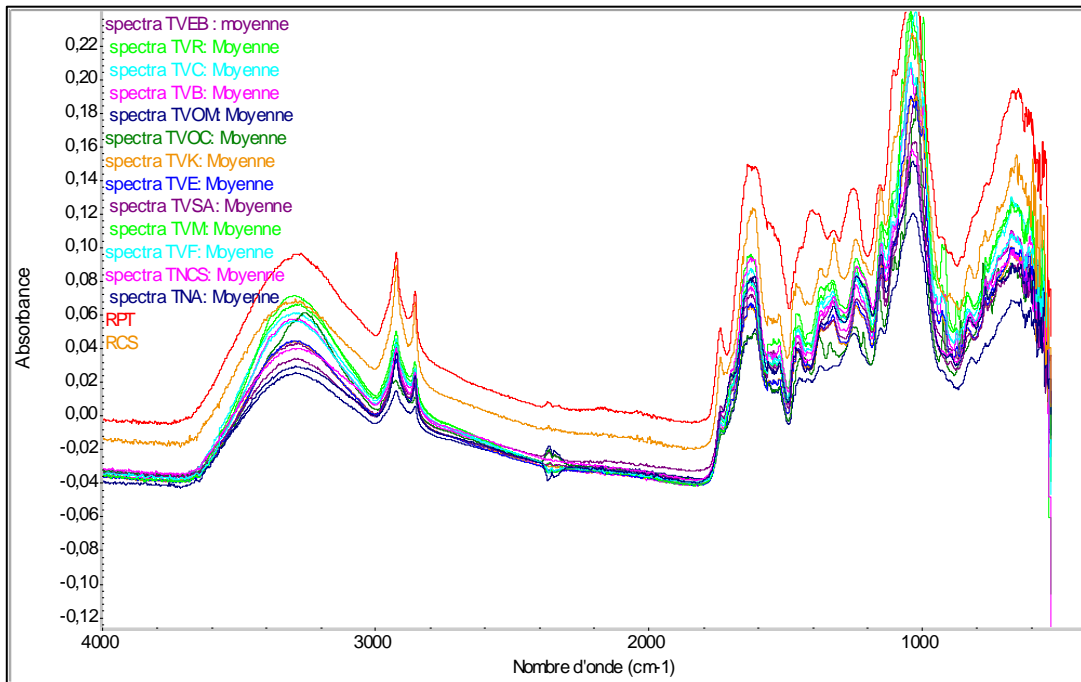


Figure II.19: Spectres ATR-IRTF des 13 échantillons du thé en poudre et les références

L'étude comparative des spectres ATR-IRTF des treize (13) échantillons du thé en poudre avec les deux références (RPT et RCS) obtenues dans les mêmes conditions spectrales montre que les échantillons présentent des spectres différents qui ne ressemblent pas à la référence RPT et se distinguent par l'apparition ou la disparition de bandes. Ce qui montre que ces échantillons du thé proviennent d'autre(s) plante(s). Par contre, les échantillons du thé en poudre TNA, TNCS, TVSA, TVEB et TVC présentent des spectres qui sont similaires à la référence (RCS) donc ces échantillons proviennent de la plante *Camellia Sinensis variété Sinensis* tandis que les autres proviennent d'autres variétés.

Nous avons exploité dans cette étude le logiciel Qcheck pour comparer les échantillons commerciaux du thé par rapport aux références. Pour cela, nous avons établi une matrice de corrélation. Le tableau II.5 résume les résultats dans la zone comprise entre [1091.5 et 968.5cm⁻¹].

Tableau II.5 : Résultats de corrélation des spectres des échantillons et les références dans la région spécifique [1091.5 968.5 cm⁻¹]

Echant	TVOC	TNCS	TVR	TVE	TVSA	TVF	TVM	TNA	TVK	TVOM	TVB	TVC	TVEB	RPT	RCS
TVOC	1	0.69	0.55	0.54	0.65	0.51	0.41	0.70	0.56	0.68	0.49	0.66	0.64	0.62	0.69
TNCS	0.69	1	0.77	0.68	0.95	0.66	0.47	0.98	0.74	0.47	0.63	0.89	0.89	0.70	0.95
TVR	0.55	0.77	1	0.96	0.84	0.96	0.86	0.81	0.98	0.65	0.93	0.91	0.82	0.67	0.81
TVE	0.54	0.68	0.96	1	0.75	0.99	0.94	0.72	0.98	0.62	0.98	0.87	0.74	0.63	0.73
TVSA	0.65	0.95	0.84	0.75	1	0.73	0.53	0.96	0.83	0.72	0.68	0.96	0.97	0.74	0.94
TVF	0.51	0.66	0.96	0.99	0.73	1	0.95	0.70	0.97	0.55	0.98	0.84	0.71	0.60	0.70
TVM	0.41	0.47	0.76	0.94	0.53	0.95	1	0.51	0.89	0.73	0.97	0.69	0.51	0.48	0.89
TNA	0.70	0.98	0.81	0.72	0.96	0.70	0.51	1	0.79	0.51	0.67	0.92	0.92	0.69	0.96
TVK	0.56	0.74	0.98	0.98	0.83	0.97	0.89	0.79	1	0.61	0.94	0.92	0.82	0.66	0.78
TVOM	0.68	0.47	0.65	0.62	0.72	0.55	0.73	0.51	0.61	1	0.74	0.66	0.54	0.78	0.51
TVB	0.49	0.63	0.93	0.98	0.68	0.98	0.59	0.67	0.94	0.74	1	0.80	0.65	0.60	0.67
TVC	0.66	0.89	0.91	0.87	0.96	0.84	0.69	0.92	0.92	0.66	0.80	1	0.96	0.76	0.81
TVEB	0.64	0.89	0.82	0.74	0.97	0.71	0.51	0.92	0.82	0.54	0.65	0.96	1	0.72	0.92
RPT	0.62	0.70	0.67	0.63	0.74	0.60	0.48	0.69	0.66	0.78	0.60	0.76	0.72	1	0.78
RCS	0.69	0.95	0.81	0.73	0.94	0.70	0.89	0.96	0.78	0.51	0.67	0.81	0.92	0.78	1

Les résultats de Qcheck obtenus confirment ceux obtenus de l'analyse spectrale manuelle.

Ces résultats montrent que Les échantillons (TVR, TVK, TVB, TVSA, TVE, TVF et TVM) sont très proches entre eux avec une corrélation comprise entre (0.92-0.99).

Tous les échantillons sont moins corrélés avec l'échantillon TVOC et TVOM.

Les deux thés noirs TNA et TNCS sont très proches entre eux avec une corrélation de 0.98.

Les échantillons les plus proches à la référence RCS sont TNA, TNCS, TVSA et TVEB avec une corrélation comprise entre [0.92, 0.96] , ce qui laisse supposer que ces échantillons n'ont pas fait objet de fraude.

Les échantillons TVOM, TVOC, TVF et TVB sont les moins corrélés avec la référence RCS (0.51-0.70).

Tous les échantillons sont moins corrélés avec la référence RPT.

II.2.3.4 Analyse des Extraits des échantillons du thé par ATR-IRTF

a) Étude comparative des extraits ethanoliqes

La préparation des extraits ethanoliqes a le but d'alléger la matrice et différencier entre les échantillons en utilisant l'éthanol comme solvant vert qu'on peut analyser par ATR-IRTF.

Cette étude repose sur la comparaison entre les spectres ATR-IRTF des extraits ethanoliqes des échantillons de thé afin de les discriminer (figure II.20).

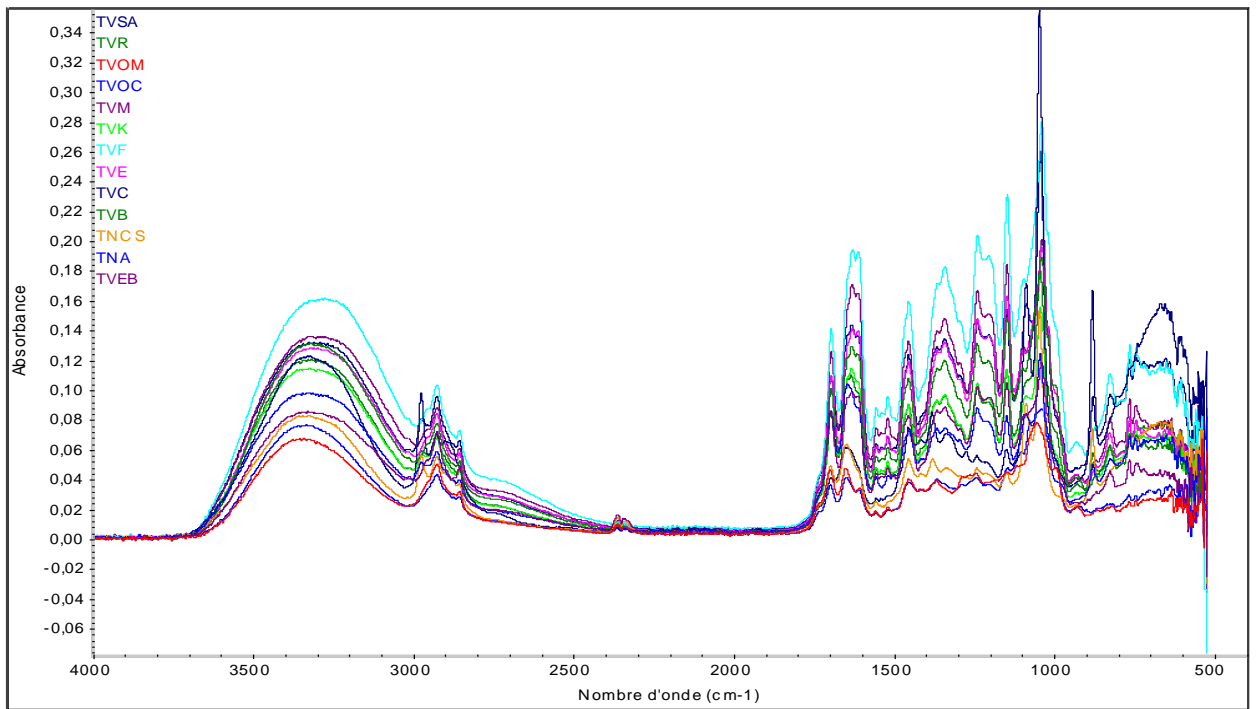


Figure II.20: Spectres ATR-IRTF de différents extraits ethanoliques de thé dans la gamme spectrale [4000-400cm-1]

L'analyse des spectres ATR-IRTF des extraits ethanoliques montre que l'extrait TVOM diffère des autres extraits. Ces résultats sont confirmés par l'analyse Qcheck (tableau II.6).

D'après les résultats obtenus de Qcheck, on constate que l'extrait ethanolique TVOM est moins corrélé avec les autres extraits avec une corrélation comprise de [0.24-0.78].

Tableau II.6 : Résultats de corrélation des extraits éthanoliques de thé dans la région spécifique [1800-900cm⁻¹]

	TVEB	TNA	TVB	TVC	TVOC	TVF	TNCS	TVOM	TVK	TVE	TVR	TVSA	TVM
TVEB	1	0.90	0.96	0.32	0.68	0.97	0.48	0.61	0.96	0.98	0.92	0.89	0.98
TNA	0.90	1	0.86	0.63	0.65	0.86	0.77	0.62	0.96	0.87	0.96	0.96	0.87
TVB	0.96	0.86	1	0.32	0.76	0.99	0.46	0.67	0.94	0.99	0.93	0.87	0.97
TVC	0.32	0.63	0.32	1	0.24	0.30	0.78	0.23	0.54	0.30	0.62	0.69	0.29
TVOC	0.68	0.65	0.76	0.24	1	0.70	0.38	0.86	0.66	0.72	0.69	0.62	0.65
TVF	0.97	0.86	0.99	0.30	0.70	1	0.44	0.60	0.95	0.99	0.92	0.88	0.99
TNCS	0.48	0.77	0.46	0.80	0.38	0.44	1	0.39	0.67	0.45	0.74	0.79	0.44
TVOM	0.61	0.62	0.67	0.23	0.86	0.60	0.39	1	0.59	0.63	0.63	0.54	0.56
TVK	0.96	0.96	0.94	0.54	0.66	0.95	0.67	0.59	1	0.95	0.98	0.97	0.95
TVE	0.98	0.87	0.99	0.30	0.72	0.99	0.45	0.63	0.95	1	0.92	0.87	0.99
TVR	0.92	0.96	0.93	0.62	0.69	0.92	0.74	0.63	0.98	0.92	1	0.97	0.91
TVSA	0.89	0.96	0.87	0.69	0.62	0.88	0.79	0.54	0.97	0.87	0.97	1	0.88
TVM	0.98	0.87	0.97	0.29	0.65	0.99	0.44	0.56	0.95	0.99	0.91	0.88	1

b) Étude comparatives des extraits (Ethanol /dichlorométhane)

Afin de discriminer les échantillons de thé étudiés, on a réalisé une extraction solide/liquide en utilisant un mélange de solvants Et-OH/CH₂CL₂ : 1:0.5

Les spectres ATR-IRTF des extraits des échantillons du thé (Ethanol /dichlorométhane) sont illustrés sur la figure II.21

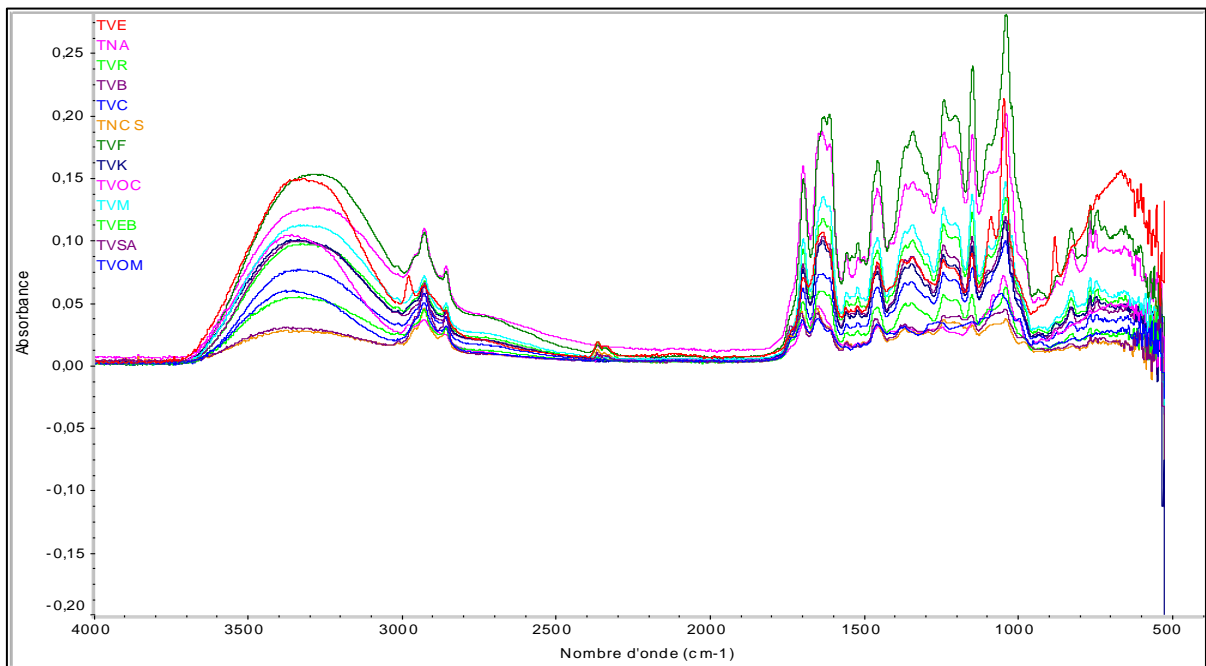


Figure II.21 : Spectres ATR-IRTF des extraits (ETOH/CH₂CL₂) des échantillons du thé

L'étude des spectres ATR-IRTF des extraits nous a permis de discriminer les extraits de thé. Les deux extraits des échantillons TVE et TNCS sont différents entre eux et avec les autres extraits. Ces résultats sont confirmés par Qcheck.

Tableau II.7 : Résultats de corrélation des spectres des extraits dans la région spécifique [1869-858 cm⁻¹]

Echant	TVOC	TNCS	TVR	TVE	TVSA	TVF	TVM	TNA	TVK	TVOM	TVB	TVC	TVEB
TVOC	1	0.54	0.67	0.74	0.52	0.57	0.58	0.60	0.72	0.66	0.62	0.65	0.59
TNCS	0.54	1	0.67	0.42	0.87	0.64	0.67	0.74	0.66	0.60	0.67	0.69	0.74
TVR	0.58	0.67	1	0.61	0.67	0.99	0.98	0.96	0.90	0.51	0.98	0.92	0.95
TVE	0.74	0.42	0.61	1	0.44	0.61	0.61	0.59	0.83	0.35	0.63	0.60	0.60
TVSA	0.52	0.87	0.67	0.44	1	0.65	0.67	0.70	0.76	0.60	0.68	0.72	0.74
TVF	0.57	0.64	0.99	0.61	0.65	1	0.98	0.95	0.90	0.50	0.98	0.92	0.94
TVM	0.58	0.67	0.98	0.61	0.67	0.98	1	0.95	0.91	0.51	0.93	0.93	0.96
TNA	0.60	0.74	0.96	0.59	0.70	0.95	0.95	1	0.88	0.53	0.95	0.90	0.90
TVK	0.72	0.66	0.90	0.83	0.67	0.90	0.91	0.88	1	0.52	0.92	0.87	0.96
TVOM	0.66	0.67	0.51	0.35	0.60	0.50	0.51	0.53	0.52	1	0.54	0.62	0.55
TVB	0.62	0.67	0.98	0.63	0.68	0.98	0.98	0.95	0.92	0.54	1	0.94	0.96
TVC	0.65	0.69	0.92	0.60	0.72	0.92	0.93	0.90	0.87	0.62	0.94	1	0.92
TVEB	0.59	0.74	0.95	0.60	0.74	0.94	0.96	0.94	0.90	0.55	0.96	0.92	1

Les deux extraits des échantillons TVE et TNCS sont moins corrélés entre eux et avec les autres extraits avec une corrélation [0.39-0.83].

II.2.4 Adultération

Pour tester l'authenticité des échantillons de thé étudiés, différents adultérants ont été considérés : la limaille de fer, le sable, le talc, l'amidon des céréales, le curcuma et la chicorée.

II.2.4.1 Détermination de la limaille de fer

Pour tester la présence des particules de fer, on a fait passer un aimant à travers les échantillons de thé [25]. Les résultats d'analyse montrent l'absence de cet adultérant (tableau II.8).

Tableau II.8 : Détection de limaille de fer dans les échantillons de thé

Échantillons	Limaille de fer	Échantillons	Limaille de fer
TVB	-	TVEB	-
TVC	-	TVE	-
TVOM	-	TVF	-
TVOC	-	TNA	-
TVR	-	TNCS	-
TVK	-	TVM	-
TVSA	-		

- : absence de limaille de fer

II.2.4.2 Détection des adultérants dans les échantillons commerciaux du thé en poudre par ATR

Cette étude repose sur la comparaison entre les spectres ATR-IRTF des échantillons et les adultérants, La figure(II.22) représente les spectres ATR-IRTF de différents adultérants et le spectre ATR-IRTF de (TVOM-ACH).

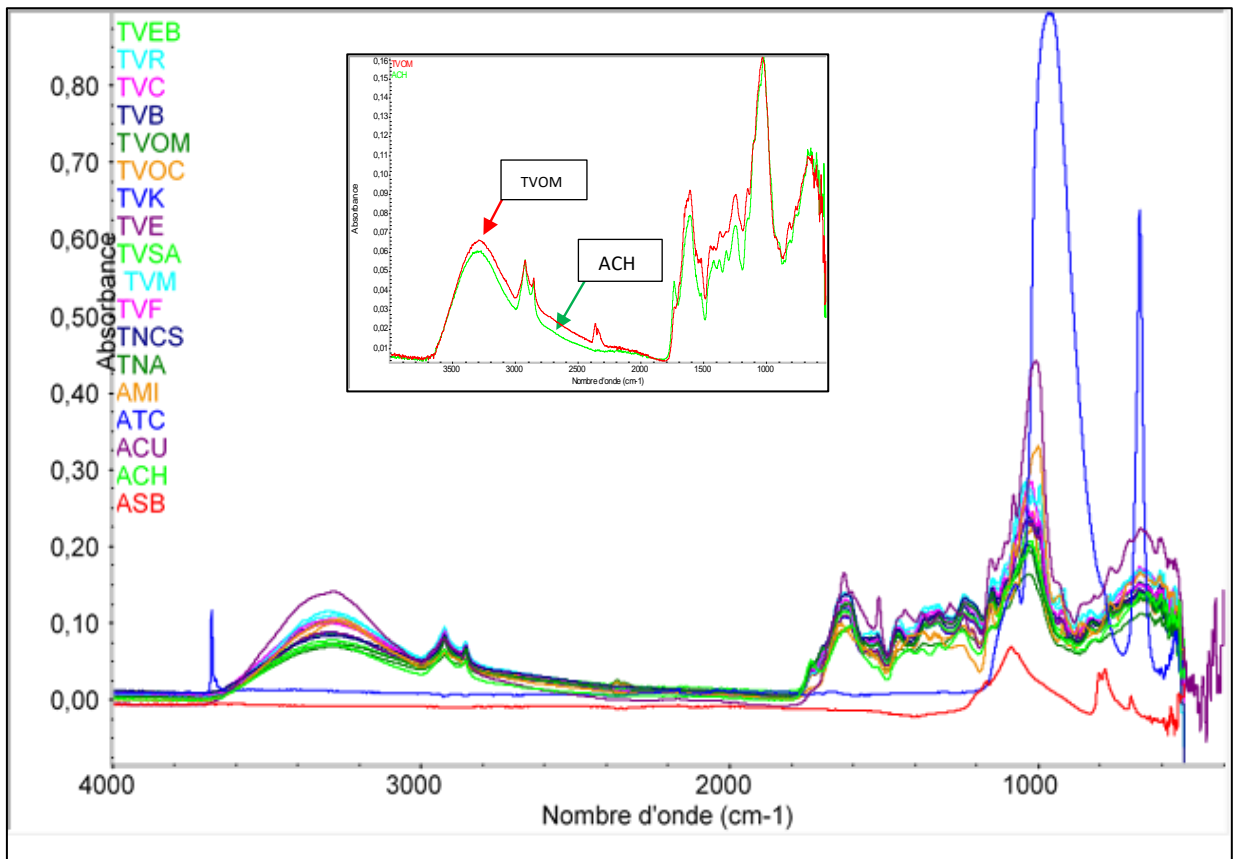


Figure II.22 : Spectres ATR-IRTF des échantillons-adultérants dans la gamme spectrale [4000-400cm⁻¹]

D'après l'étude des spectres ATR-IRTF des échantillons et des adultérants, on constate que les spectres des échantillons ne ressemblent pas aux spectres des adultérants, à l'exception de l'échantillon TVOM qui présente un spectre similaire à la chicorée (ACH).

Le tableau (II.9) comporte les résultats de corrélation de logiciel Qcheck des échantillons du thé avec les adultérants. D'après les résultats obtenus, tous les échantillons du thé en poudre ne sont pas corrélés avec les adultérants étudiés sauf l'échantillon TVOM qui est corrélé avec la chicorée (0.93).

Tableau II.9 : Corrélation des échantillons et des adultérants [1750-950cm¹]

	TVEB	TVR	TVC	TVB	TVOM	TVOC	TVK	TVE	TVSA	TVM	TVF	TNCS	TNA	ASB	ACH	ACU	AMI	ATC
TVEB	1	0.90	0.95	0.79	0.86	0.65	0.89	0.85	0.97	0.66	0.84	0.92	0.92	0.03	0.77	0.72	0.72	0.11
TVR	0.90	1	0.95	0.95	0.86	0.60	0.98	0.97	0.92	0.88	0.97	0.88	0.88	0.04	0.74	0.68	0.74	0.14
TVC	0.95	0.95	1	0.88	0.88	0.69	0.95	0.92	0.95	0.78	0.90	0.89	0.90	0.05	0.82	0.75	0.77	0.13
TVB	0.79	0.95	0.88	1	0.81	0.55	0.96	0.98	0.82	0.96	0.98	0.78	0.79	0.03	0.68	0.62	0.70	0.11
TVOM	0.86	0.86	0.88	0.81	1	0.67	0.86	0.85	0.87	0.72	0.83	0.85	0.83	0.11	0.93	0.66	0.69	0.14
TVOC	0.65	0.60	0.69	0.55	0.67	1	0.60	0.58	0.64	0.48	0.56	0.60	0.60	0.07	0.66	0.57	0.56	0.01
TVK	0.89	0.98	0.95	0.96	0.86	0.60	1	0.98	0.90	0.91	0.98	0.85	0.85	0.02	0.74	0.71	0.78	0.09
TVE	0.85	0.97	0.92	0.98	0.85	0.58	0.98	1	0.86	0.94	0.99	0.82	0.82	0.02	0.72	0.67	0.75	0.1
TVSA	0.97	0.92	0.95	0.82	0.87	0.64	0.90	0.86	1	0.68	0.85	0.95	0.95	0.06	0.79	0.66	0.66	0.14
TVM	0.66	0.88	0.78	0.96	0.72	0.48	0.91	0.94	0.68	1	0.95	0.65	0.65	0.00	0.56	0.56	0.68	0.05
TVF	0.84	0.97	0.90	0.98	0.83	0.56	0.98	0.99	0.85	0.95	1	0.82	0.82	0.01	0.69	0.65	0.73	0.09
TNCS	0.92	0.88	0.89	0.78	0.85	0.60	0.85	0.82	0.95	0.65	0.82	1	0.98	0.07	0.73	0.54	0.54	0.16
TNA	0.92	0.88	0.90	0.79	0.83	0.60	0.85	0.82	0.95	0.65	0.82	0.98	1	0.06	0.74	0.55	0.56	0.14

Conclusion

Ce travail s'intègre dans le programme de recherche relatif au contrôle qualité. Il a été réalisé dans le laboratoire de chimie des substances naturelles et biomolécules (LCSN-BIOM). Nous avons évalué le potentiel de la technique d'analyse ATR-IRTF pour détecter la présence des adultérants dans les échantillons du thé vendus au niveau du marché local des régions de Blida et Alger.

Nous avons réalisé une étude bibliographique qui a mis en évidence les travaux antérieurs sur le thé et les différentes méthodes d'analyse en vue de la détection de la falsification.

Dans la partie expérimentale nous avons considéré un échantillonnage comportant treize (13) échantillons du thé commerciaux et deux plantes considérées comme références. Nous avons commencé par les analyses physico-chimiques telles que le pH, le taux de cendre et la teneur en eau. Puis, une analyse qualitative par spectroscopie ATR-IRTF a été effectuée dans le but de détecter la fraude, en exploitant le logiciel OMNIC (Qcheck).

Différents paramètres physico-chimiques ont été déterminés. Les solutions des échantillons de thé commercialisés ont un caractère acide. Les valeurs du pH qui varient entre 4 à 5 sont conformes à la norme (4.5 - 7.3). La teneur en cendre des échantillons de thé varie entre 3.50 et 7.50 %. Tous les échantillons présentent des valeurs proches de la norme (5%) à l'exception des échantillons TVOM, TVC et TVEB. De même, la teneur en eau déterminée pour les échantillons TVOC, TVK et TVM varie entre 5% et 6%, ce qui est conforme à la norme (5 à 6%). Alors que TVOM, TVC, TVR, TVB, TNCS, TVE, TVSA et TVEB présentent des valeurs plus élevées (6.20- 7.80 %). Par contre, les deux échantillons TNA et TVF ont des teneurs faibles 3.40%, 4.60%, respectivement. Ce qui indique un mauvais séchage ou stockage.

L'analyse spectrale manuelle de treize (13) échantillons de thé en poudre par spectroscopie ATR-IRTF nous a permis de classer les échantillons en 3 groupes : Le 1^{er} groupe comporte deux couples de spectres (TNA, TNCS) et (TVK, TVE) qui sont identiques. Ce qui montre que la technique ATR-IRTF n'a pas pu distinguer entre ces échantillons. Par contre, le 2^{ème} groupe qui comporte les deux ensembles (TVR, TVC, TVEB, TVSA) et (TVB, TVF, TVM) présente des spectres qui ont une ressemblance dans certaines zones et une différence dans d'autres zones. Le 3^{ème} groupe présente deux spectres totalement

dissimilaires (TVOC et TVOM). Pour ces deux derniers groupes la technique ATR-IRTF a pu distinguer entre les échantillons de thé.

L'étude comparative des spectres ATR-IRTF des treize (13) échantillons du thé en poudre a montré qu'ils sont différents de la référence RPT. Par contre, les échantillons TNA, TNCS, TVSA, TVEB et TVC présentent des spectres semblables à la référence RCS donc ces échantillons proviennent de la plante *Camellia Sinensis variété Sinensis*.

Afin de discriminer les échantillons de thé, nous sommes passées à l'extraction solide-liquide en vue d'alléger la matrice. L'analyse des spectres ATR-IRTF des extraits ethanoliques montre que l'extrait TVOM diffère entre eux et avec les autres extraits. La comparaison entre les spectres des extraits (ETOH/CH₂CL₂) des échantillons de thé révèle que les deux spectres TVE et TNCS sont également différents entre eux et avec les autres. Ce qui montre que la technique ATR-IRTF a pu distinguer entre les trois extraits.

Le test de la présence de la limaille de fer dans les échantillons du thé en poudre, montre l'absence de cet adultérant dans tous les échantillons considérés.

D'après l'étude des spectres ATR-IRTF des échantillons de thé et des adultérants, nous avons constaté que ces échantillons ne sont pas fraudés avec les adultérants étudiés à savoir le sable, le curcuma, l'amidon, le talc et la chicorée à l'exception de l'échantillon TVOM qui présente un spectre qui ressemble à celui de la chicorée (ACH). Ce qui montre probablement que l'échantillon TVOM peut être falsifié par l'ajout de cet adultérant.

Les résultats obtenus de la comparaison spectrale manuelle et Qcheck sont en parfaite concordance.

De plus, la méthode d'analyse spectrale ATR-IRTF développée est une méthode non polluante pour l'environnement permettant l'analyse des échantillons sans ou avec traitement en utilisant des solvants verts ce qui donne à la méthode développée la mention « excellente analyse verte ».

Références

- [1] Edeas, M. Les secrets de santé du thé : un peu de thé tous les jours éloigne le médecin pour toujours. Alpen Editions s. a. m, 2005.
- [2] HURPEAU, G ,”Histoire du thé au Japon : Techniques culturelles et de fabrication du thé à l’époque Edo “,Thèse de doctorat de l’Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University,Paris France, le 8 décembre 2018 .
- [3] Kaisong, C, « World tea production and trade : Current and future development » [Ressource électronique]. FAO, 2015. Disponible sur : <http://www.fao.org/3/a-i4480e.pdf>, p.4.
- [4] P- Camellia sinensis (L.) Kuntze eFlore, la flore électronique de Tela Botanica
- [5] Wachira F.N., Tanaka J. Takeda Y. Genetic variation and differentiation in tea germplasm revealed by RAPD and AFLP variation. J Hort Sci Biotechnol. 2001.
- [6] Ali halassa ,I. Alioua ,S . Investigation sur une étude phytochimique et biologique chez Camellia sinensis,Thèse de master, Université des Frères Mentouri constantine,Algérie, 2021.
- [7] <https://www.thevert.com/>
- [8] Unachuwku, Uchenna,J. Ahmed. S, Kavalier.A , James T, Lyles, et Edward J Kennely. « White and Green Teas (Camellia sinensis var.sinensis) : Variation in Phenolic, Methylxantine, and Antioxidant Profiles », Journal of food Science,Aout 2010, <https://www.santescience.fr/camellia-sinensis/>
- [9] Racine, J and Chartier, F. Thé - Histoire terroirs saveurs. Les éditions l’homme, 2016
- [10] Gautier,L. 1001 secrets sur le thé, , Prat éditions, 2012
- [11] <https://www.thevert.com/types-de-the/>
- [12] https://www.lupicia.fr/blog/index/billet/10670_la-fabrication-du-the
- [13] WEI.C Le thé : Joyau de l’Empire du Milieu, Paris : Editions Quimétao,2007 p7-8,p77
- [14] Sinija.V, Mishra. H .Green tea: Health benefits, Review. Journal of Nutritional and Environmental Medicin, 2008.
- [15]Jung M. Subar A , Tea Fruit, vegetables and cancer .98,19-129,1998

- [16] Firmani, P. De Luca, S. Bucci, R. Marini, F. Biancolillo, A. Near infrared (NIR) spectroscopy based classification for the authentication of Darjeeling black tea. *Food Control* 2019, 100, 292– 299, doi:10.1016/j.foodcont.2019.02.006.
- [17] Sharma, K.; Singh, S.; Tanwar, K.; Chemistry Sem, S.; Mahila Mahavidyalaya, K.P.; Professor, A. Recognition and Evaluation of Authenticity of Tea and Coffee. 2020
- [18] Pal, A.D.; Das, T. Analysis of adulteration in black tea. *Int. J. Biol. Res.* 2018, 3, 253–257
- [19] [https://tea.fandom.com/wiki/adulteration of Tea](https://tea.fandom.com/wiki/adulteration_of_Tea)
- [20] Xiaoli. L, Yuying.Z, Yong ,He,Rapid detection of talcum powder in tea using FT-IR spectroscopy coupled with chemometrics
- [21] <https://www.lifeasible.com/custom-solutions/food-and-feed/food-testing/authenticity-testing/tea-adulteration-testing/>
- [22] Perović. J, Tumbas Šaponjac. V, Kojić. J, Krulj. J, Moreno, García-Viguera. C, BodrožaSolarov.M, Ilić. N, Chicory (*Cichorium intybus* L.) as a food ingredient – Nutritional composition, bioactivity, safety, and health claims: A review. *Food Chem.* 2021.
- [23] Shale, K.; Achilonu, M.C,” Chemical Composition and Nutritive Benefits of Chicory (*Cichorium intybus*) as an Ideal Complementary and/or Alternative Livestock Feed Supplement”. *Sci. World J.* 2017.
- [24] Adulteration and quality of black tea in Sri Lankan market ,Gunathilaka, D.M.N.M. Warnasooriya, W.M.R.S.K.2017.
- [25] <https://www.lifeasible.com/custom-solutions/food-and-feed/food-testing/authenticity-testing/tea-adulteration-testing/>
- [26] Loulia, M. Yiannis , S . Evroula, H .Green Extraction Techniques for the Determination of Active Ingredients in Tea: Current State, Challenges, and Future Perspectives [27] Volume 18, Issue 6, Review, India .September 2005, Pages 583-594 .
- [27] Hans Bjarne, C, Arne,S, ans Gert ,K , “International pH scales and certification of pH” ,*Anal. Chem*, V. 63, n° 18 (1991).885-891.
- [28] Le contrôle dans les usines de Thé spécialement les rapports entre le poids des feuilles fraîches, des feuilles flétries et du thé sec obtenu , *Journal d’agriculture traditionnelle et de botanique appliqué.* Année 1959 , pp.620-636.
- [29] Hamid. S, Jos.S, "Effet de la composition sur l'indice de réfraction et la densité dans les verres de silice contenant Ba, Sr et Zn " , *Ann. Chim. Sci. Mat*, V.27, (2002),53-59

- [30] Sinija VR and Mishra HN, Green tea: Health benefits, Review. Journal of Nutritional and Environmental Medicine,2008.
- [31] THE MOISTURE CONTENT OF MADE TEA . National Science Foundation of Sri Lanka
- [32] S. BOURAHLA, « Spécialité Chimie Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF », Thèse de doctorat ,2018 Par.
- [33] Magamou Gueye. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Autre. Université de Lorraine, 2016. Français.
- [34] Guan-Lin Liu, Sergei G. Kazarian Recent advances and applications to cultural heritage using ATR-FTIR spectroscopy and ATR-FTIR spectroscopic imaging, 2022
- [35] Thien Huu Pham, Removal of volatile organic compounds using pulsed dielectric barrier discharge plasma combined to catalysts, September 2014
- [36] SE Glassford, B Byrne, SG Kazarian ,Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins. - Biochimica et Biophysica Acta (BBA), 2013
- [37] Janina, O • Guillermo ,Q • Salvador, G • Miguel de la Guardia Determination of caffeine in tea samples by Fourier transform infrared spectrometry.
- [38] Grdadolnik.J ,ATR-FTIR spectroscopy: Its advantages and limitations, Article in Acta Chimica Slovenica,September 2002.
- [39] R. Poilblanc et F.Crasinier. Spectroscopies infrarouge et raman. P.18-19-20,2006
- [40] Disponible sur l'URL : <http://www.chimie-analytique.wikibis.com/chimiometrie.php>
- [41] D, Bertnard, E.Dufour « La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques ». (2006)
- [42] Younis Talpur .M et al « Application of multivariate chemometric techniques for simultaneous determination of five parameters of cotton seed oil by single bounce attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy » , Talanta journal, (2004)
- [43] .J. EL HADDAD, « Chimie appliquée à la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) et à la spectroscopie TERAHERTZ » Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, (2013).
- [44] M.-Y. Ding*, P.-R.Chen, G.-A. Luo Simultaneous determination of organic acids and inorganic anions in tea by ion chromatography, Journal of chromatography A , Department of chemistry , Tsingua University, China, 1997.
- [45] Ohnsmann.J, Q.Guillermo ,Garrigues .S, "Miguel de la Guardia Determination of caffeine in tea samples by Fourier transform infrared spectrometry"2002

- [46] V. Sharma, A. Gulati, S.Desikachary Ravindranath, V. Kumar.A simple and convenient method for analysis of tea biochemicals by reverse phase HPLC Journal of Food Composition and Analysis,2005.
- [47] Carmen Cabrera,* Rafafel Giménez et M.Carmen Lopez . Détermination de composants de thé avec activité antioxydante American chemical society,2003
- [48] Fanali, C., Rocco, A., Aturki, Z., Mondello, L. et Fanali, S. Analyse des polyphénols et des méthylxantines dans des échantillons de thé au moyen d'une chromatographie nano-liquide utilisant des colonnes capillaires remplies de particules d'enveloppe de noyau .Journal de chromatographie,2013.
- [49] Wang, S., Liang, Y. et Zhang, S. Séparation du gallate d'épigallocatechine du polyphénol du thé par chromatographie en lit mobile simulé.Journal de chromatographie, review .2013.
- [50] Alexandr Ya. Yashin , Boris V. Nemzer, Emilie Combet & Yakov I. Yashin ,Determination of the Chemical Composition of Tea by Chromatographic Methods. A Review Article in Journal of Food Research , February 2015
- [51] N. I. Nadiyah , U. Uthumporn. Determination of Phenolic and Antioxidant Properties in Tea and Spent Tea Under Various Extraction Method and Determination of Catechins, Caffeine and Gallic Acid by HPLC .School of Industrial Technology, Universiti Sains Malaysia, 2015
- [52] Ai Sri Kosnayani, Liah Badriah, R. Reza El Akbar, Asep Kurnia Hidayat.A Qualitative Analysis of Tannin Type and Tannin Content in Meniran Tea (Phyllanthus Niruri Linn.) with Permanganometry Method, review artical ,2018.
- [53] Xiaoqian Dong, Bo Zou,b Xinying Zhao,c Songnan Liu, Wenwen Xu,a Tiantian Huang,a Qi Zonga and Shouwei Wang” Rapid qualitative and quantitative analysis of aflatoxin B1 in Pu-erh tea by liquid chromatography-isotope dilution tandem mass spectrometry coupled with the QuEChERS purification method” , review article,2018.
- [54] Wenfeng Li , Jing Zhang , Si Tan , Qiaoran Zheng , Xin Zhao , Xiaoxv Gao , Yalong Lu Citric acid-enhanced dissolution of polyphenols during soaking of different teas,2019.
- [55] Jing Huang, Guangxin Ren , Yemei Sun , Shanshan Jin , Luqing Li, Yujie Wang , Jingming Ning , Zhengzhu Zhang.” Qualitative discrimination of Chinese dianhong black tea grades based on a handheld spectroscopy system coupled with chemometrics” review article,2020.
- [56] Anuj. K, Quantitative Analysis of Caffeine in the Green Tea, Black Tea and Soft Drink Using UV-Visible Spectrophotometer,review on site indian journal of science and technology,2021.
- [57] R. Gotti , A.Leoni and J.Fiori , Evaluation of Roasting Effect on Selected Green Tea Volatile Flavor Compound and Pyrazine Content by HS-SPME GC-MS , article applied science,2021

- [58] Jian L, Junmei M, Yan Z, Lei Z, "Determination of 19 polyphenolic compounds in tea by ultra-high performance liquid chromatography combined with quadrupole-time of flight mass spectrometry", 2022
- [59] Omer I. Fantoukh , Y.Wang , A.Parveen , Mohammed F. Hawwal , Z. Ali , Gadah A. Al-Hamoud , G. Chittiboyina , E. Joubert , A.Viljoen and Ikhlas A. Khan, Chemical Fingerprinting Profile and Targeted Quantitative Analysis of Phenolic Compounds from Rooibos Tea (*Aspalathus linearis*) and Dietary Supplements Using UHPLC-PDA-MS ,2022
- [60] Jiabao WANG¹ , Xiaohong WU, Jun ZHENG⁴, Bin WU. "Rapid identification of green tea varieties based on FT-NIR spectroscopy and LDA/QR " article .2022.
- [61] Nur Cebi, Mustafa Tahsin Yilmaz , Osman Sagdic. A rapid ATR-FTIR spectroscopic method for detection of sibutramine adulteration in tea and coffee based on hierarchical cluster and principal component analyses.review artical .2016
- [62] Renyao Jin , Linqiu Li , Lianxian Guo , Weiqiao Li , Qing Shen . A graphene tip coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of four synthetic adulterants in slimming supplements.artical review 2017.
- [63] R. Kumar Mishra, M. K. Mishra . Analysis of tea powder for adulterant . Journal of Pharmacy and Biological Sciences (IOSR-JPBS) VI (Jul – Aug 2017), PP 37-42
- [64] Josep P, Àlex Bedmar, Nerea N, Javier S , Oscar N. Tea and Chicory Extract Characterization, Classification and Authentication by Non-Targeted HPLC-UV-FLD Fingerprinting and Chemometrics .2021.
- [65] Mònica Vilà ,Àlex Bedmar ,Javier Saurina ,Oscar Núñez and Sònia Sentellas. High-Throughput Flow Injection Analysis–Mass Spectrometry (FIA-MS) Fingerprinting for the Authentication of Tea Application to the Detection of Teas Adulterated with Chicory Foods.2022
- [66] Thom R, Javier S, Sònia S ,Oscar N .Targeted HPLC-UV Polyphenolic Profiling to Detect and Quantify Adulterated Tea Samples by Chemometrics Foods 2023.
- [67] M. Dembele , « Contrôle de la qualité physicochimique et bactériologique des thés consommés au Mali », thèse de docteur en pharmacie université de Bamaco ,2009.
- [68] Feknous.S.,Fairouz Saidi.,Mohammed said; Extraction, caractérisation et identification de quelques métabolites secondaires actifs de la mélisse (*Melissa officinalis* L.),2014.